

**UNTERSUCHUNGEN DES EINFLUSSES VON
LEGIERUNGSELEMENTEN AUF DIE KIESELSÄUREREDUKTION
DURCH KOHLENSTOFFGESÄTTIGTE EISENSCHMELZEN**

von

Dipl.-Ing. Peter Blumendorf
aus Beyersdorf, Krs. Bitterfeld

Vom Fachbereich Werkstoffwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des Akademischen Grades
Doktor - Ingenieur
genehmigte Dissertation

Berlin 1976

D 83

Tag der mündlichen Prüfung : 30.11.1976

Berichter : Prof.Dr.-Ing. H. Leygraf
Prof.Dr.-Ing. R. Kammel

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Leygraf, der diese Arbeit anregte und sie während ihrer Durchführung durch stete Diskussionsbereitschaft und wertvolle Hinweise förderte.

Dem Institut für Werkstofftechnik der Technischen Universität Berlin - und besonders Frau Engnoth - danke ich für die Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop.

Allen Mitarbeitern des Institutes für Metallurgie - Allgemeine Metallurgie - der Technischen Universität Berlin sei für ihre Unterstützung gedankt.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert.

INHALTS ÜBERSICHT

=====

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Literaturübersicht	3
3.	Thermodynamische Voraussetzungen der untersuchten Reaktionen	8
3.1	Die Sauerstoffgleichgewichte im Sy- stem Fe-C-Si-O-X	8
4.	Das Versuchssystem	13
4.1	Die Wahl der Versuchsanordnung	13
4.2	Versuchsaufbau	15
4.2.1	Allgemeine Beschreibung der Appara- tur	15
4.2.2	Einzelheiten des Versuchsaufbaus ...	15
4.2.2.1	Ofenteil	15
4.2.2.2	Probenschleuse und Pumpen	16
4.2.2.3	Temperaturmessung	17
4.2.2.4	Temperaturregelung	18
4.2.2.5	Druckmessung	19
4.3	Versuchsdurchführung	20
4.3.1	Einsatzstoffe	20
4.3.2	Vorbereitung	21
4.3.3	Versuchsablauf	22
5.	Versuchsauswertung	24
5.1	Mengen- und Stoffbilanz	24
5.2	Berechnung der Reduktionsgeschwin- digkeit	27
5.3	Optische Untersuchung der Proben ...	28
5.3.1	Probenform und Strömung im Tiegel ..	29
5.4	Der Einfluß der Versuchsbedingungen.	31
5.4.1	Der Druck im Ofenraum	31

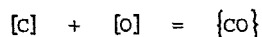
	Seite
5.4.2	Die Höhe der Proben 31
5.4.3	Die Breite der Proben 32
5.5	Legierungselemente im Badmetall 35
5.5.1	Die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Badzusammensetzung unter Berücksichtigung der Probenbreite und Probenhöhe 35
5.5.2	Die Ermittlung der Entgasungsgeschwindigkeit zu Beginn des Versuches 36
5.5.3	Die Beeinflussung der Reduktionsgeschwindigkeit durch einzelne Legierungselemente 37
5.5.3.1	Titan 37
5.5.3.2	Chrom, Vanadium, Molybdän, Nickel, Bor, Germanium, Aluminium 38
5.5.3.3	Zirkon, Hafnium, Cer 39
5.5.3.4	Silizium 40
5.5.4	Versuche in Quarzglasriegeln, Tauchversuche 41
5.5.5	Ergebnisse von Probenuntersuchungen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops 42
5.5.6	Temperaturabhängigkeit 46
5.5.7	Der Mechanismus der Reduktionsreaktion 47
5.5.7.1	Der Einfluß der Legierungselemente auf den Reaktionsmechanismus 48
5.5.7.1.1	Beschleunigend wirkende Elemente ... 48
5.5.7.1.2	Verlangsamend wirkende Elemente 52
5.5.7.1.3	Neutral wirkende Elemente 52
5.6	Der Einfluß der Gasphase auf die Reduktion der Kieselsäure 54
6.	Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse 57

	Seite
Literaturverzeichnis	61
Rechenanhang	73
Abbildungen	
Tabellen	

1. Einleitung

In vielen Bereichen moderner metallurgischer Verfahrenstechnik findet die Vakuummetallurgie großtechnische Anwendungen. Sie ist ein nicht mehr wegzudenkender Schritt auf dem Wege zur Gewinnung von Werkstoffen hoher Reinheit und optimaler technologischer Eigenschaften.

Bei der Stahlgasung steht die Entfernung von Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff im Vordergrund. Während der gelöste Wasserstoff und zum Teil auch der Stickstoff allein durch Absenken des Druckes über der Schmelze entfernt werden können, ist das beim Sauerstoff aufgrund seines niedrigen Partialdruckes in der Stahlschmelze nicht möglich. Zur Entfernung des Sauerstoffs ist daher eine gasbildende Reaktion nötig, mit deren Hilfe der Gasdruck der Schmelze so weit erhöht werden kann, daß ein Abpumpen des Gases möglich wird. Die üblicherweise verwendete Hilfsreaktion ist die Umsetzung mit Kohlenstoff:



Wird der Kohlenmonoxidruck ständig so niedrig gehalten, daß der Gehalt an gelöstem Sauerstoff unter dem Gleichgewichtswert der Legierungsoxide bleibt, und ist genügend Kohlenstoff vorhanden, so lassen sich auf diese Weise die im Stahl suspendierten Legierungsoxide völlig entfernen.

Bei der großtechnischen Vakuumgasung wird der Sauerstoffgehalt des Stahls im allgemeinen so weit gesenkt, daß die Auflösung der Teilchen aus Kieselsäure, Eisen- oder Mangansilikaten und Chromoxiden erreicht wird. Gleichzeitig ist jedoch ein Angriff der Schmelze auf die Zusetz-

lung des Reaktionsgefäßes unerwünscht aber unvermeidbar. Da für die Stahlgasung im technischen Maßstab wegen der unvermeidlichen Temperaturverluste nur eine begrenzte Zeit zur Verfügung steht, ist es von besonderem Interesse, die Kinetik der Oxidauflösung zu untersuchen. Zu den bisher am meisten untersuchten - und im Hinblick auf die Stahlgasung und den Hochofenprozeß wichtigsten - Reaktionen gehört die Kieselsäurereduktion.

2. Literaturübersicht

Seit der Arbeit von F. K ö r b e r ¹⁾ ist die hervorragende Bedeutung der Kieselsäurereduktion für die Eisen- und Stahlmetallurgie unbestritten. Unter Zugrundelegung weiterer Arbeiten ²⁾⁻⁸⁾ können die Gleichgewichte der Kieselsäurereduktion heute als weitgehend bekannt angesehen werden.

Die Erkenntnis, daß es bei den komplexen Vorgängen der Eisen- und Stahlerzeugung vielfach gar nicht zur Einstellung von Gleichgewichten kommt, sondern daß in der zur Verfügung stehenden Zeit die Reaktionsgeschwindigkeit den erreichbaren Umsatz bestimmt, war der Beginn kinetischer Untersuchungen. Die erste kinetische Arbeit über die Kieselsäurereduktion von J.C. F u l t o n und J. C h i p m a n ⁹⁾ hatte eine Vielzahl weiterer Untersuchungen zur Folge, jedoch können auch heute noch längst nicht alle Phänomene als geklärt betrachtet werden. Einen Überblick über die wichtigsten, auf die betriebliche Praxis bezogenen Arbeiten gibt A. v. K l i t z i g ¹⁰⁾, während H. L e y g r a f ¹¹⁾ durch eine Zusammenfassung der Forschungsergebnisse aus Laboratorien den Erkenntnisstand des Jahres 1970 wiedergibt. Inzwischen sind neuere Arbeiten erschienen ¹²⁾⁻²⁴⁾, die, wie alle Arbeiten zuvor, neue, zusätzliche Erkenntnisse liefern, ohne ein umfassendes Bild allgemeingültigen Aussagewertes von der Kieselsäurereduktion geben zu können.

Kennzeichnend für die vielfältigen Versuchsergebnisse, die mit unterschiedlichsten Versuchstechniken und Versuchsanordnungen auch sehr verschiedene Interpretationen des Reaktionsablaufes zulassen, ist die Schwankungsbreite der er-

mittelten Aktivierungsenergien der Kieselsäurereduktion, die bei Versuchen mit Schlacken 46³⁴⁾ bis 200²⁵⁾ kcal/Mol und bei Versuchen mit reiner Kieselsäure 18¹²⁾ bis 129⁷²⁾ kcal/Mol umfaßt.

Entsprechend dem jeweils als maßgeblich für den Umsatz erachteten Reaktionsmechanismus können die unterschiedlichen Auffassungen der Verfasser in drei Gruppen geordnet werden:

1. Ein einziger Teilschritt ist im untersuchten Temperaturintervall reaktionsbestimmend.
2. Im untersuchten Temperaturbereich vollzieht sich unter bestimmten Bedingungen ein Wechsel im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Reaktionsablaufes. Die einzelnen Teilschritte sind eindeutig voneinander zu trennen und als reaktionsbestimmend nachweisbar.
3. Mehrere Teilschritte des Reaktionsablaufes liegen in ihrer Größe so nahe beieinander, daß man keinen als allein maßgebend bezeichnen kann und von einer gemischt kontrollierten Reaktion spricht.

Die Auffassung der ersten und größten Gruppe wird von allen Autoren vertreten, die als geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt die chemische Phasengrenzreaktion ansehen⁹⁾¹⁵⁾²¹⁾²²⁾²⁶⁾ oder in einem Transportmechanismus den langsamsten Teilschritt vermuten. Als solcher wird meist die Diffusion gesehen, wobei zwischen der Diffusion von Sauerstoff in der Metallphase¹⁸⁾³⁰⁾³¹⁾³²⁾, Gasdiffusion einer intermediären SiO-Phase¹³⁾¹⁸⁾, Diffusion von Siliziumionen in der Schlacke¹⁴⁾⁷⁰⁾ und Diffusion von Silikationen in der Schlacke²⁷⁾³³⁾ unterschieden wird.

Einen Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Teilschrittes nehmen J.R. Rawling und J.F. Elliott²⁵⁾ an, die bis 1600° C die Diffusion von Sauerstoff in der Metallphase für maßgebend halten (bei einer Aktivierungsenergie von 110 kcal/Mol) und oberhalb 1600° C die chemische Phasengrenzreaktion (mit 200 kcal/Mol). E.T. Turkdogan, P. Grievesson und J.F. Beissler²⁸⁾ ermitteln den Wechsel des Mechanismus von der chemischen Reaktionskontrolle zur Sauerstoff-Diffusionskontrolle als Folge des Vorhandenseins bzw. Nichtvorhandenseins von CO-Blasen, und S.K. Sharma und R. Ward²⁹⁾ halten einen Wechsel von der chemischen Reaktion bis 1425° C zur Diffusion oberhalb 1425° C für erwiesen.

Nur wenige Autoren halten die Möglichkeit für gegeben, daß nicht nur ein einzelner Schritt des Reaktionsablaufes so langsam ist, daß er alleine die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, sondern daß mehrere Teilschritte in ihren Geschwindigkeiten so nahe beisammen liegen, daß man von einer gemischt kontrollierten Reaktion sprechen muß.

Zu dieser Auffassung gelangen B. Pretnar und H. Schmalzried²⁴⁾ in einer neueren Arbeit, in der sie nach elektrochemischen Untersuchungen zu dem Schluß kommen, daß die jeweiligen thermodynamischen und hydrodynamischen Voraussetzungen des Versuchssystems den Ausschlag geben, ob einer der in der gleichen Größenordnung liegenden Teilschritte (Phasengrenzreaktion bzw. An- und Abtransport) den Umsatz überwiegend bestimmt. R. Benesch, J. Janowski, M. Jaworski, R. Kopeć, A. Ledzki und A. Wilkosz kommen ebenfalls in einer neueren Arbeit²¹⁾ zu dem Schluß, daß unter bestimmten Bedingungen (hier oberhalb 2000° C), sich eine gemischte

Reaktionskontrolle einstellt, wenn die Diffusion von Silizium im Metall und in der Schlacke sowie die chemische Phasengrenzreaktion Aktivierungsenergien der gleichen Größenordnung aufweisen.

Daß Mangan ⁴⁰⁾¹²⁾, Chrom ¹⁶⁾, Aluminium ³⁹⁾ und auch andere Legierungszusätze in reinen Eisen- oder in kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen ⁴⁰⁾³⁸⁾⁴³⁾⁵⁰⁾⁵¹⁾ bei der Gleichgewichtseinstellung mit Oxidschlacke als Reduktionsmittel wirken, ist bekannt. Nach W. O e l s e n , H.G. S c h u b e r t und O. O e l s e n ³⁸⁾ übertreffen die Legierungselemente in ihrer Reduktionswirkung sogar noch den Kohlenstoff, wobei die Reduktionskraft mit steigendem Kohlenstoffgehalt abnimmt ⁵¹⁾. Bei der Reduktion fester Oxide wirken die Zusatzelemente, die dünnflüssige Silikatschlacken bilden, reduktionserleichternd ¹²⁾¹⁶⁾⁴⁰⁾, wohingegen Aluminiumzusätze zum Bad die Reaktion durch Deckschichtbildung ⁴⁰⁾ verlangsamen können. S. M i n o w a , M. K a t o und M. M i z u t a ³⁹⁾ haben sogar einen positiven Einfluß von Siliziumzusätzen zum Bad auf die Gleichgewichtseinstellung festgestellt.

Sieht man von Silizium ab, wurden Reaktionen von Legierungselementen bei der Kieselsäurereduktion in kohlenstoffgesättigten Eisenschmelzen, die nicht mit der Bildung einer flüssigen Oxidschlacke oder flüssigen Silikatphasen verbunden sind, bislang nicht untersucht. Über die Wirkung von Siliziumzusätzen in kohlenstoffgesättigten Eisenschmelzen herrscht keine einheitliche Auffassung: So messen einige Autoren eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Siliziumgehalt ³⁴⁾⁻³⁶⁾, während andere keinen Einfluß ⁹⁾²⁶⁾²⁷⁾³⁷⁾ oder zumindest bis 1,4 % Si ²²⁾ keinen Einfluß feststellen. Andererseits wird aber auch eine Verlangsamung der Reaktion mit steigendem Siliziumgehalt -

bei Langzeitversuchen also z. B. auch eine Abnahme der Geschwindigkeit während des Versuchs - gemessen ²⁹⁾³¹⁾³³⁾³⁸⁾, wobei H. L e y g r a f ³⁰⁾³¹⁾ bei seinen Untersuchungen an Nickelschmelzen im Vakuum ein Maximum des Wirkungseinflusses von Silizium feststellt, ähnlich dem der Desoxidationswirkung von Silizium in Nickel.

Betrachtet man die Meinungsvielfalt zum Ablauf der Kieselsäurereduktion, - das oben Angeführte stellt nur einen kleinen Ausschnitt dar - so erscheinen weitere Untersuchungen durchaus gerechtfertigt. Es kann jedoch kaum erwartet werden, daß eine neue Untersuchung, selbst wenn sie neue Aspekte aufzeigt und neue Erkenntnisse liefert, zu einer umfassenden abschließenden Aussage führt.

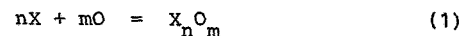
3. Thermodynamische Voraussetzungen der untersuchten Reaktionen

Die thermodynamischen Eigenschaften des Systems Fe-C-Si-O wurden bereits in einer Arbeit von J. Chipman⁵²⁾, und in neuester Zeit von A. Mihajlovic⁷⁾ sowie von F. Neumann und E. Dötsch⁸⁾ dargestellt. Für die vorliegende Arbeit sind darüber hinaus die Sauerstoffgleichgewichte der Zusatzelemente X im System Fe-C-Si-O-X von besonderem Interesse.

3.1 Die Sauerstoffgleichgewichte im System Fe-C-Si-O-X

Die Wirkung von Zusatzelementen auf den Sauerstoff im Eisen ist als Desoxidation in der Literatur hinlänglich bekannt. Z. Buzek, M. Macoszek und J. Szlauer⁶⁰⁾ stellen diese Gleichgewichte für eine Vielzahl von Elementen dar (Abb. 1). Sollen die entsprechenden X-O-Gleichgewichte in Fe-C-Si-O-X-Schmelzen berechnet werden, so muß die Aktivitätsbeeinflussung von X und O durch X, O, Si, C berücksichtigt werden.

Für das Sauerstoffgleichgewicht gilt allgemein



Die Gleichgewichtskonstante lautet dann

$$K_{X_nO_m} = \frac{a_{X_nO_m}}{a_X^n \cdot a_O^m} \quad \text{oder mit } a_{X_nO_m} = 1,$$

$$K'_{X_n O_m} = a_X^n \cdot a_O^m \quad (2)$$

Für die Aktivitäten gilt allgemein

$$a_X = f_X \cdot [\%X] \quad \text{und} \quad a_O = f_O \cdot [\%O] \quad (3)$$

und im vorliegenden System

$$\begin{aligned} a_X &= f_X^X \cdot f_X^O \cdot f_X^C \cdot f_X^{Si} \cdot [\%X] \quad \text{und} \\ a_O &= f_O^O \cdot f_O^X \cdot f_O^C \cdot f_O^{Si} \cdot [\%O] \end{aligned} \quad (4)$$

Nach Einsetzen von (4) in (2) und mit Hilfe der Beziehung

$$\lg f_X^Y = e_X^Y \cdot [\%Y] \quad (5)$$

ergibt sich schließlich:

$$\begin{aligned} & (ne_X^X + me_O^X) \cdot [\%X] + (ne_X^C + me_O^C) \cdot [\%C] + \\ & (ne_X^{Si} + me_O^{Si}) \cdot [\%Si] + (ne_X^O + me_O^O) \cdot [\%O] + \\ & n \lg [\%X] + m \lg [\%O] + \lg K'_{X_n O_m} = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

Die Verwendung des Kohlenstoffgehaltes $[\%C]$ in der Beziehung (6) erfordert die Berücksichtigung des Einflusses der Begleitelemente auf die Kohlenstoffaktivität.

$$[\%C] = c_{\text{Sätt}} + m'_C{}^{Si} [\%Si] + m'_C{}^X [\%X] + m'_C{}^O [\%O] \quad (7)$$

wobei nach H. S c h e n c k und E. S t e i n -
m e t z ⁵³⁾

$$m'_C = - \frac{e_C^3}{e_C + \frac{1}{2,3 \cdot C_{\text{Sätt}}}} \quad (8)$$

ist und nach F. N e u m a n n und H. S c h e n c k ⁵⁴⁾
sich die Kohlenstoffsättigung in Abhängigkeit von der Tem-
peratur zu

$$C_{\text{Sätt}} [\%] = 1,3 + 2,57 \cdot 10^{-3} \cdot T [^\circ \text{C}] \quad (9)$$

ergibt.

Die Lösung der transzendenten Gleichung (6) unter Einbezie-
hung der Gleichungen (7) bis (9) erfolgte numerisch durch
Intervallhalbierung (Müllers Iterationsmethode), wobei die
in Tabelle 1 aufgeführten Werte der Wirkungsparameter Ver-
wendung fanden. Nicht alle Wirkungsparameter konnten der
Literatur direkt entnommen werden; insbesondere mußten die
vom Kohlenstoff abhängigen Werte nach neueren Erkenntnissen
berechnet werden. Am Beispiel des Wertes e_{Al}^C soll die Er-
mittlung dieser Größen gezeigt werden.

Nach E. S c h ü r m a n n und H.J. R i m k u s ⁵⁶⁾
gilt

$$\lg \gamma_{\text{C}}^{X_i} = (eX_i + gX_i^2) \cdot \frac{1}{T} + (dX_i + fX_i^2) \quad (10)$$

wobei e, g, d, f für bestimmte, elementspezifische Parame-
ter stehen, die tabellarisch aufgeführt sind ⁵⁶⁾ und mit
deren Hilfe sowie mit

$$\varepsilon_{\text{C}}^{\text{Al}} = \frac{\partial \ln \gamma_{\text{Al}}}{\partial X_{\text{Al}}} \quad (11)$$

sich $\xi_C^{Al} = 7,64$ ergibt. Nach H. Schenck und E. Steinmetz⁵³⁾ gilt ferner, wenn das zuge-setzte Element in höchster Verdünnung vorliegt,

$$\xi_C^{Al} = \xi_{Al}^C (1 - N_C) + \xi_C^C \cdot N_C \quad (12)$$

Setzt man nach H. Schenck, M.G. Froberg, E. Steinmetz und B. Rutenberg⁵⁷⁾ $\xi_C^C = 9,9$, so folgt daraus $\xi_{Al}^C = 7,04$. Wiederum nach H. Schenck und E. Steinmetz⁵³⁾ ermittelt man durch die Beziehung

$$e_{Al}^C = 0,00434 \frac{N_{Fe} \cdot M_{Fe} + N_C \cdot M_C}{M_{Fe}} \cdot \left[\left(\frac{M_{Fe}}{M_C} + \frac{N_C}{N_{Fe}} \right) \cdot \xi_{Al}^C (1 - N_C) - \frac{M_{Fe}}{M_C} + 1 \right] \quad (13)$$

schließlich $e_{Al}^C = 0,086$. Auf ähnliche Weise ergibt sich auch $e_C^{Al} = 0,045$.

Die Abb. 2 zeigt die ermittelte Abhängigkeit des Gleichgewichtssauerstoffgehaltes vom Kohlenstoffgehalt des Bades bei konstantem Gehalt [X] im Bad. Der Abbildung können folgende interessante Tatsachen entnommen werden:

1. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt steigt die Sauerstoffkonzentration an der festen Phasengrenze im Gleichgewicht mit dem zugesetzten Element X.
2. Das SiO₂-Gleichgewicht liegt für kleine [Si]-Gehalte zu höheren Sauerstoffwerten verschoben und damit deutlich über den Gleichgewichten der Zusatzelemente. Die hohen [O]-Konzentrationen an der festen Phasengrenze bei Kohlenstoffsättigung können durch Dissoziation der Kieselsäure geliefert werden.

3. Der Sauerstoffgehalt an der festen Phasengrenze liegt weit über dem des CO - Gleichgewichtes. Daraus folgt, daß das CO - Gleichgewicht nicht den [O]-Gehalt an der festen Phasengrenze bestimmt.

4. Das Versuchssystem

4.1 Die Wahl der Versuchsanordnung

Die Kieseisäurereduktion durch kohlenstoffhaltige Eisen-schmelzen verläuft nach einem komplizierten Reaktionsmechanismus, der sich in mehreren Teilschritten vollzieht und an dem mehrere Phasen beteiligt sind. Mögliche Teilschritte der Reaktion sind:

1. Transport von Silikationen aus dem Inneren der Oxidphase an die Schlacke-Metall-Grenzfläche
2. Dissoziation in Silizium und Sauerstoff
3. Transport von $[C]$ $[O]$ von der festen Phasengrenze zur Gasphasengrenze sowie von $[Si]$ in das Innere der Metallphase
4. Reaktion von Kohlenstoff und Sauerstoff zu Kohlenmonoxid
5. Im Graphittiegel: Lösung von Kohlenstoff aus der Tiegelwandung

An diesen Reaktionsschritten sind die Metallphase, die Gasphase, das Oxid und indirekt der Graphit des Tiegels beteiligt. Will man die Bedeutung einzelner Teilschritte eines solchen Reaktionsablaufes untersuchen oder durch gezielte Änderung einzelner Versuchsparameter den Ablauf der Gesamtreaktion beeinflussen, so ist es sinnvoll und notwen-

dig, die Zahl der Teilschritte zu verringern und die Versuchsanordnung möglichst einfach zu gestalten.

Einen Weg hierzu hat H. Leygraf mit der "Morphologischen Analyse des Problems"³⁰⁾ aufgezeigt. Wählt man die Versuchsanordnung derart, daß das feste, reine Oxid auf einer kohlenstoffhaltigen Eisenschmelze frei schwimmt - wegen des Dichteunterschiedes und der Oberflächenspannung des Eisens ist das ohne weiteres möglich - so konzentriert sich die Aufmerksamkeit nurmehr auf die Teilschritte 2. bis 4. Teilschritt 1. kann eliminiert werden, da keine ionisierte Schlacke vorliegt sondern festes Oxid; Teilschritt 5. dürfte wegen der hohen Geschwindigkeit des Lösungsvorganges⁴¹⁾ und des Kohlenstoffüberschusses im Bad keine Rolle spielen. Für die Teilschritte 3. und 4. bietet die Versuchsanordnung (Abb. 3) den Vorteil besonders kurzer Transportwege und des Vorhandenseins einer Dreiphasengrenzlinie, an der die Oxid-, Gas- und Metallphase zusammentreffen. Schließlich wird durch die Wahl einer festen, reinen Oxidphase, die nur einen geringen Teil der Badoberfläche bedeckt (weniger als 10 %), auch die direkte Reaktion der "Schlacke" mit dem Graphit der Tiegelwand vermieden, die andere Autoren³⁸⁾⁴²⁾⁴³⁾ als besonders reaktionsbestimmend herausgestellt haben.

Ob die gewählte Versuchsanordnung letztendlich in der Lage ist, zur Klärung der vielfältigen Vorstellungen über den Ablauf der Kieselsäurereduktion und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beizutragen oder gar neue Aspekte aufzuzeigen, können nur die Versuche selber zeigen.

4.2 Versuchsaufbau

Die Versuche wurden mit einem Gasanalysengerät vom Typ "Balzers Exhalograph EA1" ⁴⁴⁾ durchgeführt, das entsprechend den besonderen Anforderungen der Untersuchungen abgeändert und durch Zusatzapparaturen ergänzt wurde.

4.2.1 Allgemeine Beschreibung der Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung - eine Prinzipskizze zeigt Abb. 4 - besteht im wesentlichen aus einem widerstandsbeheizten Graphitrohrföfen, einer Pumpenkombination bestehend aus zwei Drehschieber- und einer Diffusionspumpe, einer aufgesetzten vakuumdichten Probenschleuse und einem Analysenteil, der die gleichzeitige Analyse dreier Gaskomponenten (CO , H_2 , N_2) erlaubt. Eine zusätzlich angebaute elektronische Präzisions-Druckmessenrichtung, ein selbsttätig arbeitender Temperaturregelkreis und ein Kompensationsschreiber zur Registrierung des Temperaturverlaufes vervollständigen die Apparatur.

4.2.2 Einzelheiten des Versuchsaufbaus

4.2.2.1 Ofenteil

Den Reaktionsraum der Anlage bildet ein doppelwandiger, wassergekühlter, vakuumdichter Graphitrohrföfen, der mittels

eines stufenlos regelbaren Transformators Leistungen zwischen 0 und 9 KW aufnimmt und dabei maximal 2300° C erreicht.

Die Pumpenkombination kann ein Vakuum von 5×10^{-6} Torr erzeugen und - nach entsprechendem Ausheizen der Apparatur - auch bei Versuchstemperaturen von 1600° C über lange Zeiträume halten.

In die beiden konzentrisch eingespannten Graphitrohre (Abb. 5) mit einer beheizten Länge von 80 mm wird ein Tiegel aus Reinstgraphit eingehängt (Abb. 6a). Der obere Teil des Tiegels nimmt einen, gleichfalls aus Graphit bestehenden Einsatz auf (Abb. 6b), der an seiner Unterseite vier runde Graphitstifte aufweist. Diese dienen der Zentrierung der während des Versuches frei auf dem Bad schwimmenden Oxidprobe. Abb. 3 zeigt die Versuchsanordnung im Tiegel in Originalgröße.

4.2.2.2 Probenschleuse und Pumpen

Auf den Ofen aufgesetzt ist eine ausschwenkbare, vakuumdichte Probenschleuse. Die seitliche Schleusenkammer dient dem Einbringen von Schmelz- und Legierungsmaterial aus der Raumatmosphäre in das Vakuum des Ofens. Senkrecht über dem Tiegel ist eine Quetschverschraubung als Schiebedurchführung für die Probenabsenkvorrichtung angebracht. Das Absenken der Probe geschieht mit einer 10 mm starken Edelstahlstange, die mit der eigentlichen Probenhaltung, einem 1 mm starken Eisendraht, verbunden ist. Über das untere Ende des Eisendrahtes, das so gebogen ist, daß die ringförmigen Pro-

ben beim Absenken nicht hängenbleiben oder verrutschen können, wird die Probe geschoben und mit einem kurzen Stück 0,1 mm starken Kupferdraht - als Schmelzverriegelung - festgehalten.

Ein um 45° geneigter Umlenkspiegel aus geschliffenem, hochglanzpoliertem Edelstahl, der über ein vergrößerndes Schauglas an der Frontseite Einblick in das Ofeninnere gewährt, ist mit einer Schlitzbohrung zur Durchführung der Probenhalterung versehen. Die Probenhalterung kann um 230 mm verschoben werden; in der unteren Endlage befindet sich die Probe unmittelbar über dem Metallbad.

Als Verbindung zu den Vakuumpumpen weist die Probenschleuse zwei Handventile auf, von denen eines - ein Dosierventil mit Feineinstellung - die Evakuierung des Ofenraumes direkt ermöglicht, während das zweite, je nach der Stellung eines weiteren Absperrventils, nur die Probenschleuse oder Ofenraum und Probenschleuse mit der Vorpumpe verbindet. Ein elektromagnetisches Knickhebelventil stellt die Verbindung des Ofenraumes mit der Öldiffusionspumpe her, wenn ein entsprechendes Vorvakuum erreicht ist.

4.2.2.3 Temperaturmessung

Zur Bestimmung der Temperatur am Reaktionsort wurde die thermoelektrische Vergleichsmessung unter dem Tiegelboden herangezogen ⁴⁵⁾. Zu diesem Zweck wird ein Pt Rh 18 - Thermoelement in einem Al_2O_3 -Schutzrohr von unten bis dicht an den Boden des Tiegels herangeführt. Das Schutzrohr ist vakuumdicht in ein hochglanzpoliertes Messingrohr eingeklebt, welches durch eine Quetschverschraubung in das Innere des

Ofens ragt. Die Anzeige der Thermospannung erfolgt durch einen selbstabgleichenden Kompensationsschreiber mit Nullpunktsunterdrückung.

Da bei der indirekten Temperaturmessung unter dem Tiegelboden eine Abweichung von der tatsächlichen Temperatur am Reaktionsort - der Badoberfläche - auftritt, wurden Eichmessungen mit einem völlig gleichartigen Thermoelement durchgeführt, das von oben in die Schmelze taucht. Wie die Temperaturprofile (Abb. 7) und die Darstellung der Temperaturdifferenz zwischen der Vergleichsmeßstelle und der Badoberfläche zeigen (Abb. 8), ist die Abweichung gering. Beim Einstellen der Versuchstemperaturen wurde dieser Abweichung Rechnung getragen.

4.2.2.4 Temperaturregelung

Da bereits geringfügige Temperaturschwankungen Druckänderungen im geschlossenen Ofenraum bewirken, ist es notwendig, die Versuchstemperatur möglichst konstant zu halten. Zu diesem Zwecke wurde eine selbsttätige Temperaturregeleinrichtung installiert (Abb. 4). Zur Regelung wird die Thermospannung benutzt, die vom Kompensationsschreiber abgenommen und über eine Spannungsteilerschaltung und einen Verstärker dem eigentlichen Regler zugeführt wird. Dieser gibt sein Signal über einen zusätzlichen Taktgeber, der dem Trägheitsausgleich des Regelkreises dient, an den Stellmotor des Heiztransformators. Die Versuche zeigten, daß sich mit dieser Schaltung eine Temperaturkonstanz von $\pm 2^{\circ}\text{C}$ erreichen läßt.

4.2.2.5 Druckmessung

Da die Geschwindigkeit der Gasentwicklung aus dem Druckanstieg im abgeschlossenen Ofenraum ermittelt werden soll, kommt es darauf an, neben dem Absolutdruck im Ofenraum, die Druckänderungen während des Versuches genau zu messen und zu registrieren. Diese Druckänderungen können um Größenordnungen kleiner als die absolute Höhe des Druckes sein, so daß ein Gerät erforderlich ist, das über einen weiten Gesamtmeßbereich verfügt und dabei, besonders in den Teilmeßbereichen, eine hohe Meßgenauigkeit aufweist.

Das nach dem Prinzip der kapazitiven Spannungsteilung mit vorgespannter Membran arbeitende, elektronische Manometer (Typ 1014 A) der Firma CGS Datametries Inc. wurde dieser Forderung am besten gerecht. Die gasartunabhängige und nahezu trägheitsfrei arbeitende Meßeinheit besteht aus einem Meßkopf und einem Netz- und Anzeigegerät mit Nullpunktunterdrücker. In neun Meßbereichen können Drücke von $0 - 10^3$ Torr mit einer Genauigkeit von $5 \times 10^{-3} \%$ des eingestellten Meßbereiches gemessen werden. Der größte Meßbereich mißt von $0 - 1000$ Torr, der kleinste von $0 - 0,1$ Torr, mit stets gleichbleibender Ausgangsspannung von 10 V bei Vollausschlag und einer Linearität von $\pm 0,03 \%$. Verbunden mit einem Linienschreiber von 25 cm Skalenbreite lassen sich Druckänderungen von 1×10^{-3} Torr feststellen und ablesen.

Der Meßkopf wurde so in die Anlage eingebaut, daß an der einen Seite der Meßmembran stets ein konstantes Referenzvakuum von 5×10^{-6} Torr liegt, während die andere Seite mit dem Ofenraum in Verbindung steht.

4.3 Durchführung der Versuche

4.3.1 Einsatzstoffe

Die Versuche wurden in Tiegeln aus Spektralkohle hoher Reinheit durchgeführt. Ein Reinheitsprüfattest weist als Gesamtverunreinigungen weniger als 2 ppm aus. Die Tiegelabmessungen sind der Abb. 6 zu entnehmen.

Als Proben fanden ringförmige Abschnitte von Kieselglasrohren (99,9 % SiO_2) Verwendung. Standardabmessung waren: Ringhöhe 10 mm, Außendurchmesser 10 mm, Wandstärke 1 mm. Von diesen Maßen wurde abgewichen, wo durch gezielte Veränderungen geometrischer Parameter deren Bedeutung für die Reaktion untersucht wurde.

Die für einige Versuche verwendeten SiO_2 -Tiegel waren von gleicher Reinheit wie die SiO_2 -Ringe und hatten die Abmessungen: Höhe 60 mm, Außendurchmesser 22 mm, Wandstärke 3 mm. Sie wurden im Spektralkohletiegel eingesetzt.

Als Badmetall diente Elektrolyteisen, das folgende Verunreinigungen aufwies:

Element	Cu	Mn	Si	C	S
ppm	50	50	50	30	50

Die verwendeten Legierungselemente hatten folgende Mindestreinheit (in %):

Aluminium	99,9	Molybdän	99,5
Bor	99,9	Nickel	99,7
Chrom	99,9	Silizium	99,9
Germanium	99,9	Titan	99,9
Hafnium	99,9	Vanadium	99,5
Mangan	99,5	Zirkon	99,5

4.3.2 Vorbereitung

Als Versuchsproben wurden Kieselglasringe verwendet, deren eine Schnittfläche glattgeschliffen und unter einem Stereomikroskop vermessen wurde. Dabei wurde die Wandstärke bei 80facher Vergrößerung an zehn Stellen gemessen und über den Umfang gemittelt. Rohrabchnitte, deren Wandstärke stark schwankte, fanden keine Verwendung. Der Außendurchmesser wurde durch mehrere Messungen mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Anschließend wurden die Proben mit Alkohol gereinigt und an der Probenhalterung befestigt.

Nach dem Einsetzen des Tiegels wurde der Ofen durch Aufsetzen der Probenschleuse verschlossen, evakuiert und entsprechend dem Entgasungsverlauf der Graphitteile und des Ofeninneren auf die Versuchstemperatur gebracht. Nach Erreichen eines befriedigenden Vakuums wurde der Ofenteil von den Pumpen getrennt und mittels der Eicheinrichtung so lange reines CO in den Ofenraum eingelassen, bis der Versuchsdruck (in der Regel 100 Torr) erreicht war. Danach wurde die Stabilisierung von Druck und Temperatur abgewartet. Beim dann folgenden Eichen wurden so viele Eicheinheiten CO-Gas bekannten Volumens eingelassen, daß der Gesamtdruck im Ofen um 1 Torr (Vollausschlag am Registrierschreiber) anstieg.

Der Druck wurde mittels des Dosierventils wieder auf die Ausgangshöhe gebracht und der Eichvorgang mehrmals wiederholt.

4.3.3 Versuchsablauf

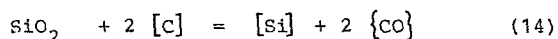
Mit dem eigentlichen Versuch wurde begonnen, nachdem das Eichen beendet war und das elektronische Manometer Druckstabilität im Ofenraum anzeigte. Zunächst wurden 17,5 g kleinstückiges Elektrolyteisen als Badmetall durch die Probenschleuse eingeworfen und vollständig entgast. Dann wurde das Legierungsmetall auf dem gleichen Wege in das nunmehr sauerstoffarme Bad gegeben. In schneller Aufeinanderfolge wurde jetzt die Probe so weit abgesenkt, daß die feine Kupferdrahtverriegelung schmolz und die Probe auf das Bad fiel, die Probenhalterung in ihre Ausgangsstellung zurückgezogen, mit dem Feindosierventil eine letzte Korrektur des Versuchsdruckes vorgenommen und mit der eigentlichen Messung begonnen. Etwa fünf Minuten nach dem Einwerfen des Elektrolyteisens und etwa dreißig Sekunden nach dem Aufsetzen der Probe wurde die erste Meßkurve aufgezeichnet. Im Wechsel von Druckanstieg im Ofenraum (in der Regel um 1 Torr) und Einstellen des Ausgangsdruckes mit dem Dosierventil wurden mehrere kontinuierliche Schreiberkurven aufgenommen.

Durch den Dichteunterschied von Eisen und Probenmaterial, die hohe Oberflächenspannung des Eisens und die Nichtbenetzbarkeit des Quarzglases durch Eisen-Kohlenstoff-Schmelzen bedingt schwimmen die Proben während des Versuches frei auf dem Metallbad. Die Proben sinken nur sehr geringfügig ein,

ohne daß die Probenflanken von der Schmelze benetzt werden.
Bei Proben der Standardabmessungen $D = 10 \text{ mm}$, $h = 10 \text{ mm}$,
 $b = 1 \text{ mm}$ läßt sich aus der Kantenabschrägung der Proben
nach dem Versuch eine Einsinktiefe von $0,2 \text{ mm}$ ermitteln.

5. Versuchsauswertung

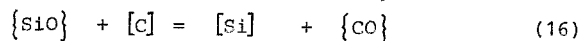
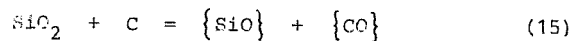
Als unmittelbare Meßergebnisse der Geschwindigkeit der Reaktion



dienen die bei den Versuchen aufgezeichneten, fast linearen Schreiberkurven, die den Anstieg des Druckes im Ofenraum als Funktion der Zeit wiedergeben. Anhand der vor Versuchsbeginn bei Versuchstemperatur erfolgten Eichung können dem Druckanstieg bestimmte Gasmengen zugeordnet werden, die der Berechnung der Geschwindigkeit (als Gasmenge pro Zeit) dienen. Dazu muß jedoch gewährleistet sein, daß es sich bei dem entstandenen Gas tatsächlich um Kohlenmonoxid handelt. Mit Hilfe des Analysenteils der Apparatur wurde bei Kontrollversuchen ein Gehalt der Gasphase an Kohlenmonoxid von 98 bis nahe 100 % ermittelt.

5.1 Mengen- und Stoffbilanz

Nachdem gewährleistet ist, daß bei den Versuchen praktisch reines Kohlenmonoxid entsteht, muß die Frage geprüft werden, ob dieses tatsächlich ausschließlich der Reaktion (14) entstammt, oder ob andere Reaktionen zur CO-Bildung maßgeblich beigetragen haben. Mögliche Nebenreaktionen sind



Zwar ist die Hauptreaktion (14) thermodynamisch stark begünstigt, dennoch kann bei den obigen Nebenreaktionen dampfförmiges Siliziummonoxid entstehen, das sich an den kälteren Teilen des Tiegels und des Ofens wieder niederschlagen würde und zu einem Siliziumverlust des Bades führen müßte.

Da an den kälteren Teilen der Apparatur nur sehr unbedeutende Niederschläge gefunden wurden, wurde vermutet, daß solche Nebenreaktionen nur von untergeordneter Bedeutung sein können. Eine Bestätigung dieser Vermutung lieferten Mengen- und Stoffbilanzen repräsentativer Versuche, die mit Hilfe der nachstehenden Beziehungen durchgeführt wurden.

Als Meßgrößen sind bekannt:

E	[g]	Gewicht der Metalleinwaage
ΔW	[g]	Gewichtsänderung der SiO_2 -Probe beim Versuch
V	[Ncm ³]	das entstandene CO-Gasvolumen
[Si] _o	[Gew%]	Siliziumgehalt des Metalleinsatzes
[Si]	[Gew%]	Siliziumgehalt des Regulus nach dem Versuch
[C]	[Gew%]	Kohlenstoffgehalt des Regulus
R	[g]	Gewicht des Regulus

Daraus lassen sich folgende Beziehungen ableiten: (s. a. Rechenanhang S. 73)

Anstieg des Siliziumgehaltes im Bad

$$\Delta [\text{Si}] = \frac{28,086 \cdot V \cdot 100}{44780 \cdot R} \quad [\%] \quad (17)$$

R steht dabei für das Gewicht des Regulus, das nicht genau wägbare aber aus den übrigen Größen errechenbar ist.

Der im Einsatzmetall bereits vorhandene Siliziumgehalt $[Si]_0$ bewirkt im Regulus einen Gehalt der Größe

$$[Si]' = [Si]_0 \cdot \frac{E}{R} \quad [\%] \quad (18)$$

Das Gewicht des Regulus berechnet sich durch die Mengengleichung

$$R = E + \Delta Si + C = E + (\Delta [Si] + [C]) \cdot \frac{R}{100} \quad [g] \quad (19)$$

Aus diesen Beziehungen erhält man

$$[Si] = \Delta [Si] + [Si]' \quad [\%] \quad (20)$$

$$\text{oder } [Si] = \frac{(28,086 \cdot V + 447,8 \cdot [Si]_0 \cdot E) (100 - [C])}{44780 \cdot E + 28,086 \cdot V} \quad [\%] \quad (21)$$

$$\text{ferner gilt } \Delta W = \frac{60,085 \cdot V}{44780} \quad [g] \quad (22)$$

Ein repräsentatives Bilanzbeispiel ist dem Rechenanhang S. 75 beigelegt. Ihm sind zwei charakteristische Abweichungen zu entnehmen:

1. Die Gewichtsabnahme der Proben ist stets etwas größer als aus der gemessenen CO-Gasmenge errechnet wird,
2. der Siliziumgehalt des Bades ist etwas geringer, als aus der gemessenen Gewichtsabnahme der Probe zu erwarten wäre.

Die erste Abweichung ist durch die Art der Versuchsführung erklärlich: Die Gasmenge, die vom Aufsetzen der Probe auf das Bad bis zum Beginn der Messung entsteht, wird ebenso wenig registriert wie diejenige, die noch nach Abbruch des Versuches entsteht; denn die Probe verbleibt während der Abkühlungsphase auf dem Bad. Die Probe verliert also mehr an Gewicht, als aus der registrierten Gasmenge berechnet werden kann.

Die zweite Abweichung deutet in der Tat auf geringe Siliziumverluste hin, die der Bildung von dampfförmigem SiO zugeschrieben werden könnten. Da beide Abweichungen gering sind und im Rahmen anderer Meß- und Analysenfehler liegen, wird auf eine Korrektur der Meßergebnisse verzichtet und die registrierten Druckänderungen im Ofenraum in vollem Umfang der Reaktion (14) zugeschrieben.

5.2 Berechnung der Reduktionsgeschwindigkeit

Wie die Mengenbilanz gezeigt hat, ist die CO-Gasentwicklung ein direktes Maß für die Reduktionsgeschwindigkeit der Kieselsäure nach Gleichung (14).

Es gilt demnach:

$$j = \frac{dV}{dt} \left[\frac{N_{cm}^3}{h} \right] \quad (23)$$

Der Differentialquotient $\frac{dV}{dt}$ ist aus der Steigung der aufgezeichneten Schreiberkurven erhältlich, wenn bei vorausgegangener Eichmessung das Gasvolumen V ermittelt wurde, dem eine bestimmte Druckänderung ΔP im Ofenraum entspricht.

Es gilt dann: (siehe auch Rechenanhang S. 77)

$$j = \frac{dV}{dt} = V_K \cdot z \cdot \frac{P_A - P_I}{760} \cdot \frac{273}{T_A} \cdot \frac{dP}{dt} \left[\frac{\text{Ncm}^3}{\text{h}} \right] \quad (24)$$

Hierbei bedeutet:

j	$\left[\text{Ncm}^3/\text{h} \right]$	auf den Gasumsatz bezogene Reduktionsgeschwindigkeit
V_K	$\left[\text{cm}^3 \right]$	Kammervolumen der Eicheinrichtung
P_A, P_I	$\left[\text{Torr} \right]$	Außendruck, Druck im Ofeninneren
T_A	$\left[^\circ\text{K} \right]$	Außentemperatur
z		Anzahl der Kammervolumina V_K , die zu einem Druckanstieg ΔP im Ofenraum führt.

Bezieht man die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Reaktionsfläche der Probe, so erhält man

$$j^* = \frac{1}{F} \cdot \frac{dV}{dt} \left[\frac{\text{Ncm}^3}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (25)$$

Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten sind den Tabellen 2 bis 8 des Tabellenanhangs zu entnehmen.

5.3 Optische Untersuchungen der Proben

Die Kieselglasproben wurden nach dem Versuch mikroskopisch untersucht. Veränderungen der Transparenz, Metallspritzer an den Wänden oder Formänderungen der Reaktionsfläche können wichtige Aufschlüsse über den Versuchsablauf und die Bedeutung bestimmter Versuchsparameter geben. Die meisten Proben waren nach dem Versuch ebenso glasklar wie vor dem

Versuch, nur einige wenige zeigten eine geringfügige Trübung oder wiesen besonders bei Versuchen mit Badzusätzen und bei hohen Temperaturen einige Badspritzer auf. Die Stirnflächen der Versuchsproben zeigten dagegen nach dem Versuch sehr unterschiedlich ausgebildete Formen.

5.3.1 Probenform und Strömung im Tiegel

Da eine direkte Kontrolle der Strömungsverhältnisse während des Versuchs nicht möglich ist, wird im folgenden versucht, die vermuteten Strömungsverhältnisse aus der Form der Proben nach dem Versuch abzuleiten. Der Temperaturgradient innerhalb der Schmelze (Abb. 7) läßt Konvektionsströmungen im Tiegel erwarten. Die Abb. 9 zeigt charakteristische Formen der Reaktionsflächen nach dem Versuch und die daraus abgeleiteten Strömungsbilder.

Das Aufsetzen der kalten, aus der oberen Region des Ofenraumes rasch abgesenkten Probe auf das Bad beeinflusst und verstärkt im Bereich der Proben-Ringfläche die Konvektionsströmung. Der Wärmeentzug durch die Probe führt an der Aufsetzstelle zu einer abwärtsgerichteten Strömungskomponente abgekühlter, dichter Schmelzpartikel, die wiederum zwei aufwärtsgerichtete Komponenten hervorruft und somit zur Ausbildung eines spezifischen Strömungsbildes unter der Ringfläche der Probe führt. In den Bereichen der Probenfläche, die von der aufwärtsgerichteten Konvektionsströmung angeströmt werden, ist die Nernstsche Diffusionsgrenzschicht weniger stark als in den Bereichen mit abwärtsgerichteter Strömung (Abb. 9a). Da die Größe des Stoffüberganges von der Dicke der Diffusionsgrenzschicht abhängt,

ist die Abtragung dort am stärksten, wo diese Grenzschicht am dünnsten ist. Als Folge ergibt sich die Probenform der Abb. 9aa) nach dem Versuch. Dieses, von Th. K r a u s ⁴⁶⁾ für reibungsfreie Parallelströmung entwickelte Modell trifft auch für nichtreibungsfreie Systeme zu, in denen der Stoffübergang ebenfalls mit der Entfernung vom Anströmpunkt abnimmt ⁴⁷⁾⁴⁸⁾.

Mit steigender Versuchstemperatur nimmt die Viskosität der Schmelze ab, der Temperaturgradient innerhalb der Schmelze sowie der Temperaturunterschied zwischen kalter Probe und Schmelze werden größer und die Gesamtreaktion heftiger. Das führt dazu, daß in zunehmendem Maße die Probenkanten, an der Dreiphasengrenze gelegen, als bevorzugter Abtragungs-ort an Bedeutung gewinnen. Die temperaturabhängige Veränderung der Probenform zeigt Abb. 9aa - 9cc.

Während das Aufsetzen der kalten Probe das auslösende Moment für das Zustandekommen einer spezifischen Strömung unter der Probe ist, sorgen der Temperaturgradient der Schmelze, Dichteunterschiede in der Nähe der Phasengrenze aufgrund der entstandenen Reaktionsprodukte und die endotherme Dissoziationsreaktion für ihre Aufrechterhaltung während des Versuchs.

5.4 Der Einfluß der Versuchsbedingungen

5.4.1 Der Druck im Ofenraum

Der Spielraum für die Wahl des Absolutdruckes im Ofenraum, der vor Beginn des Versuches eingestellt wird, ist durch apparative und versuchstechnische Grenzen eingeschränkt. So sind Versuche im Vakuum mit Eisen als Badmetall nicht durchführbar, weil hohe Badverluste durch Verspritzen und Verdampfen auftreten und sich verdampftes Eisen auf der Probe niederschlägt. Eine Steigerung des Druckes über 260 Torr hinaus erwies sich ebenfalls als ungeeignet, da Konvektionsströmungen der Gasphase mit zunehmender Dichte der Ofenatmosphäre als starke Oszillation am Druckmeßgerät registriert werden.

Da von einer systematischen Veränderung des Druckes im Ofenraum keine ausschlaggebenden Erkenntnisse zur relativen Wirksamkeit der Legierungszusätze zu erwarten sind, wurden die Untersuchungen bei einem Druck von 100 Torr durchgeführt. Drei Meßpunkte, die bei 260 Torr Ofendruck aufgenommen wurden, sind in Abb. 13 bzw. Tabelle 6 enthalten.

5.4.2 Die Höhe der Proben

Zur Wahl der optimalen Versuchsbedingungen wurde der Einfluß geometrischer Parameter der gewählten Versuchsanordnung untersucht. Den gemessenen Einfluß der Höhe der Proben auf die Entgasungsgeschwindigkeit zeigt die Abb. 10. Bei

gleicher Wandstärke der Proben, im folgenden Probenbreite b genannt, ist die Gasentwicklung bei hohen Proben größer als bei niedrigen.

Da die Proben frei auf dem Bad schwimmen, sinken bei gleicher Stirnfläche diejenigen stärker ein, die höher, d. h. schwerer sind. Da dieses Einsinken jedoch aufgrund der hohen Oberflächenspannung des Eisens nicht mit einer Benetzung der Zylinderflächen verbunden ist, beruht die Zunahme der Gasentwicklung nicht darauf, daß weitere Flächen der Probe in Kontakt mit der Schmelze treten.

Der Grund ist vielmehr darin zu sehen, daß sich unter den Proben Gasbläschen bilden können (s. a. Kap. 5.6), die sich dort störend bemerkbar machen, wo es ihnen gelingt, den Kontakt zwischen Schmelze und Oxid zu unterbrechen, die Probe also praktisch vom Bad abzuheben. Das ist umso wahrscheinlicher, je leichter die Proben sind. Daher ist die Gasentwicklung bei flachen Proben geringer als bei hohen. Dieser Tatsache wurde Rechnung getragen, indem bei den weiteren Untersuchungen nur Proben gleicher Höhe ($h = 10\text{mm}$) verwendet wurden.

5.4.3 Die Breite der Proben

Dem Parameter Probenbreite kommt in der gewählten Versuchsanordnung besondere Bedeutung zu, da durch seine systematische Veränderung unter Umständen Hinweise auf den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt des Reaktionsablaufes zu erhalten sind.

Folgende Überlegungen geben zu dieser Annahme Anlaß:
Wie aus dem Kap. 4.1 ersichtlich, haben sowohl chemische Reaktionen als auch Transportmechanismen Anteil am Gesamtverlauf der Bruttoreaktion $\text{SiO}_2 + 2 [\text{C}] = [\text{Si}] + 2 \{\text{CO}\}$. Für den Stofftransport sind die Transportwege, die zurückzulegende Strecke und der Gradient als treibende Kraft der Diffusion die maßgebenden Faktoren. Während die Transportwege durch die Wahl der Versuchsanordnung festgelegt sind, kann durch Veränderung der Probenbreite Einfluß auf die Länge der Strecken genommen werden, die der an der festen Phase entstandene Sauerstoff zurücklegen muß, um an der Gasphasengrenze mit dem Kohlenstoff des Bades zu $\{\text{CO}\}$ zu reagieren.

Die Abb. 11 zeigt die Abhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit j [Ncm^3/h] und der auf die Berührfläche bezogenen Entgasungsgeschwindigkeit j^* [$\text{Ncm}^3/\text{cm}^2\text{h}$] als Funktion der Probenbreite. Geht man von Proben der Breite $b = 1,5 \text{ mm}$ aus und verkleinert die Probenbreite systematisch, so zeigt sich zunächst (Bereich B) keine Änderung der Entgasungsgeschwindigkeit j . Das steht in guter Übereinstimmung mit dem in Kap. 5.3.1 Gesagten, daß nämlich bei breiten Proben der Kantenabtrag den Gesamtumsatz so überwiegend bestimmt, daß die Mitte der Probenfläche "passiviert" erscheint (siehe auch Abb. 12). Der Gasumsatz bleibt konstant, solange eine Verkleinerung der Probenbreite keine Beeinflussung der tatsächlich reagierenden Kantenbereiche bedeutet. Erst wenn sich diese Kantenbereiche berühren und man zu noch schmalen Proben übergeht, zeigt sich eine Verringerung des Gasumsatzes mit der kleiner werdenden Fläche (Bereich A). Dieser Bereich ist auch der für die Beurteilung des Transporteinflusses interessante Teil des Diagramms.

Ein ebenso einfacher wie überzeugender Beweis des Einflusses der Kantenzonen breiter Proben auf den Gesamtumsatz ist mit

Versuchen möglich, bei denen statt einer Ringprobe, zwei konzentrisch ineinandergestellte Proben aufgesetzt und reduziert wurden. Als Ergebnis der Doppelringversuche zeigt ebenfalls Abb. 11 den aufgrund der nahezu doppelten Kantenzonen erwarteten annähernd doppelten Gasumsatz. Gleichzeitig entkräftet der Versuch den Verdacht einer Kapazitätsgrenze der Druckmessung oder einer CO-Gasbildungshemmung und weist den Bereich B der Abb. 11 als Besonderheit der gewählten Versuchsanordnung aus.

Betrachtet man die auf die Berührfläche bezogene Entgasungsgeschwindigkeit j^* , so nimmt diese im Bereich A mit kleiner werdender Probenbreite, d. h. für den Sauerstofftransport kürzer werdender Transportstrecke, deutlich zu. Im Bereich breiter Proben (d. h. konstant bleibender Gasmenge pro Zeit) ist die bezogene Entgasungsgeschwindigkeit gestrichelt gezeichnet, weil die Berührfläche, die als Bezugsgröße Verwendung findet, nicht der Fläche entspricht, die den Umsatz tatsächlich bestimmt. Das ist nur bei schmalen Proben, etwa unterhalb $b = 0,4$ mm, gewährleistet. Um so interessanter ist der Anstieg von j^* im Bereich A, der auf eine Transportabhängigkeit der Gesamtreaktion schließen läßt.

Der Bereich dünner Proben ist gekennzeichnet durch "originäre" Diffusion ⁺⁾ des Sauerstoffs vom Entstehungsort zum Ort der Reaktion mit Kohlenstoff. Eine Verkürzung der Diffusionsstrecke bewirkt eine Beschleunigung des Umsatzes pro Fläche, der dort sein Maximum erreicht, wo praktisch

⁺⁾ Der Begriff originäre Diffusion soll im Gegensatz zur konvektiven Diffusion den Transport des Sauerstoffs vom Entstehungsort zum Reaktionsort an der Gasphasengrenze in einem einzigen Diffusionsschritt kennzeichnen.

die gesamte Masse der Probe an der Dreiphasengrenzlinie liegt. Die dann auftretende Entgasungsgeschwindigkeit entspräche der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Die für schmale Proben durch Messungen nachgewiesene Transportabhängigkeit der Bruttoreaktion ist auch auf breite Proben übertragbar. Zwar ist die Meßbarkeit dort aus den oben ausgeführten Gründen nicht gegeben, doch kann man davon ausgehen, daß auch beim Vorhandensein einer spezifischen Strömung unter der Probe der Transport des Dissoziationsproduktes Sauerstoff in unmittelbarer Nähe der festen Phasengrenze (Strömungskomponente ≈ 0) und senkrecht zur Strömung durch Diffusion erfolgt.

5.5 Legierungselemente im Badmetall

5.5.1 Die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Badzusammensetzung unter Berücksichtigung der Probenbreite und Probenhöhe

Wenn der Probenbreite b und den damit zusammenhängenden Transportmechanismen des Dissoziationsproduktes Sauerstoff die versuchsspezifische Bedeutung zukommt, die in Kapitel 5.4.3 ausgeführt ist, dann muß diese Transportabhängigkeit des Gesamtumsatzes auch bei anderen Schmelzzusammensetzungen, aber sonst gleichem Versuchsaufbau und ähnlichem Reaktionsverlauf, gelten. Die Abb. 13, in der Versuche mit und ohne Legierungszusatz und zum Vergleich die Ergebnisse einer anderen Arbeit ³⁰⁾ dargestellt sind, zeigt dies deutlich.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich zwar mit der Badzusammensetzung, doch gilt die gleiche Abhängigkeit von der Probenbreite. Diese Bestätigung des Einflusses der Probenparameter führte zu der Entscheidung, alle weiteren Versuche, deren Schwergewicht auf dem Vergleich und der Klärung der relativen Wirksamkeit von Titan und anderen Legierungselementen auf die Kieselsäurereduktion liegen sollte, mit Proben konstanter Abmessungen durchzuführen. Dazu boten sich die Proben mit den Abmessungen $b = 1 \text{ mm}$, $D = 10 \text{ mm}$, $h = 10 \text{ mm}$ an, die gut herzustellen und leicht zu handhaben waren. Sie boten zudem die Gewähr, daß geringfügige Schwankungen der Breite, die produktionstechnisch leicht vorkommen, nicht zu nennenswerten Verfälschungen des Ergebnisses führen, wie das im Bereich schmaler Proben der Fall wäre.

5.5.2 Die Ermittlung der Entgasungsgeschwindigkeit zu Beginn des Versuches

Bevor im folgenden der Einfluß einzelner Legierungselemente auf die Reduktionsgeschwindigkeit der Kieselsäure untersucht wird, soll anhand der Abb. 14 auf einen wesentlichen Punkt der Versuchsauswertung hingewiesen werden:

Einige der untersuchten Elemente bewirken einen verstärkten Angriff der Schmelze auf die feste Kieselsäure, verbunden mit einer starken Oberflächenzerklüftung des Probenmaterials. Diese Oberflächenvergrößerung führt zwangsläufig zu einer Steigerung des Gasumsatzes mit fortschreitender Versuchszeit, wie das der Abb. 14 am Beispiel des Legierungselementes Zirkon zu entnehmen ist. Dieser Anstieg der Entgasungs-

geschwindigkeit mit der Versuchszeit ist ein Nebeneffekt, der bei der Darstellung der relativen Wirksamkeit der Zusatzelemente unberücksichtigt bleibt. Das geschieht dadurch, daß die Versuchskurven - wie am Beispiel der Abb. 14 ersichtlich - auf den Anfangswert zur Zeit $t \rightarrow 0$ extrapoliert werden.

Die Extrapolation der Entgasungsgeschwindigkeit auf ihren Anfangswert zu Beginn des Versuches schafft die Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse. Die Vergrößerung der Reaktionsfläche während des Versuches ist dann ebenso ohne Bedeutung auf ihren Aussagewert wie z. B. der Anstieg des Siliziumgehaltes im Bad durch den Reduktionsvorgang. Kurz: Die relative Wirksamkeit der Legierungselemente wie auch anderer Parameter ist also ohne Verfälschung durch Veränderungen während des Versuches ermittelt.

5.5.3 Die Beeinflussung der Reduktionsgeschwindigkeit der Kieselsäure durch einzelne Legierungselemente

5.5.3.1 Titan

Aus Abb. 13 geht bereits hervor, daß Titan einen Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit der Kieselsäure hat. Die Abb. 15 und die Tabellen 2 bis 7 zeigen als Ergebnis der systematischen Erforschung dieses Phänomens, daß Titanzusätze zum Eisenbad ein deutliches Anwachsen der Reduk-

tionsgeschwindigkeit zur Folge haben. Bereits sehr geringe Titanzusätze von 0,02 Gew % bewirken eine Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit j [Ncm^3/h], die z. B. bei 1550°C $65 \text{ Ncm}^3/\text{h}$ beträgt, auf das Doppelte, und eine Steigerung des Titanzusatzes auf 0,23 % bewirkt bei 1550°C eine Verzehnfachung der Reduktionsgeschwindigkeit. Ein analoges Verhalten ist in allen untersuchten Temperaturbereichen festzustellen. Bei Temperaturen oberhalb 1450°C ist eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit vorhanden, während die Meßpunkte der Versuche von 1350°C - 1450°C einem gemeinsamen Streuband zugeordnet werden können.

Die Frage, in welcher Weise Titan in den Reaktionsablauf eingreift, ist nicht ohne weiteres zu beantworten. Hervorstechende Merkmale des Titans als Legierungselement in Eisen sind seine große Sauerstoff- und Kohlenstoffaffinität. Ob seine Wirkungsweise mit diesen Eigenschaften zusammenhängt, läßt sich durch die Untersuchung anderer Legierungselemente, die ähnliche Eigenschaften haben, am besten klären. Durch einen Vergleich der Wirkungen verschiedener Zusatzelemente ist dann u.U. ein Hinweis auf den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt des Reaktionsmechanismus zu erwarten.

5.5.3.2 Chrom, Vanadium, Molybdän, Nickel, Bor, Germanium, Aluminium

Die Bestätigung eines Zusammenhanges der Wirkungsweise von Titan mit seiner Sauerstoffaffinität kann durch die Untersuchung von Elementen erreicht werden, die sowohl in koh-

lenstofffreien Schmelzen (Abb. 1) als auch in Eisen-Kohlenstoff-Schmelzen (Abb. 2) eine andere Sauerstoffaffinität aufweisen als Silizium. Es zeigt sich, daß Elemente mit geringerer Oxidbildungsneigung als Silizium, wie Chrom, Molybdän, Nickel, Bor, Germanium die Reduktion der Kieselsäure weder beschleunigen noch verlangsamen (Abb. 16). Lediglich Vanadiumgehalte von mehr als 5 Gew % beeinflussen die Reduktionsgeschwindigkeit merklich.

Versuche mit dem stark sauerstoffaffinen Aluminium als Legierungszusatz mußten bei 1700°C durchgeführt werden, weil bei tieferen Temperaturen das CO - und das Al_2O_3 - Gleichgewicht in kohlenstoffgesättigten Eisenschmelzen so dicht zusammenliegen, daß es bei örtlicher Überkonzentration von [Al] (infolge des Einwurfes) zur Bildung von Al_2O_3 -Deckschichten auf dem Bad kommt, was die Fortführung des Versuches unmöglich macht. Bei 1700°C konnten die Versuche ohne Behinderung durchgeführt werden. Es zeigte sich, daß auch Aluminium keine positive Wirkung auf die Reduktionsgeschwindigkeit hat sondern im Gegenteil verlangsamt (Abb. 17).

5.5.3.3 Zirkon, Hafnium, Cer

Wenn nicht die Sauerstoffaffinität der Zusatzelemente der maßgebliche Beschleunigungsfaktor für die Reaktion ist, so kann die positive Beeinflussung der Kieselsäurereduktion durch Titan u. U. bei der Karbidbildungsneigung zu suchen sein. Doch obgleich z. B. Chrom und Molybdän als Karbidbildner in Eisen-Kohlenstoff-Schmelzen bekannt sind, zeigen sie keine Wirkung auf die Reaktion. Erst Zirkon, als starker Karbidbildner und starker Oxidbildner bekannt, wirkt

wie Titan auf die Reaktion beschleunigend. Nun wird deutlich, daß offensichtlich beide Eigenschaften, die Oxidbildungs- und die Karbidbildungsneigung, zusammenkommen müssen, um beschleunigend auf die Reduktion der festen Kieselsäure zu wirken.

Wenn das tatsächlich so ist und die obige Aussage Allgemeingültigkeit zumindest für das vorliegende Versuchssystem besitzt, muß sich das anhand weiterer Elemente bestätigen lassen. Die Elemente Hafnium und Cer erfüllen die genannten Voraussetzungen und wirken ebenfalls beschleunigend. Zwar mußten die Versuche mit Cer aus den gleichen Gründen wie die Versuche mit Aluminium bei 1700°C durchgeführt werden und die Versuche mit dem schwerlöslichen Hafnium (Schmelzpunkt 2222°C) zeigen größere Streuungen, doch ist der Abb. 18 die beschleunigende Wirkung dieser Elemente eindeutig zu entnehmen.

Damit ist eines hinreichend sicher belegt:

Die Reduktion reiner, fester Kieselsäure durch kohlenstoffgesättigte Eisenschmelzen kann durch den Zusatz bestimmter Elemente zum Badmetall beschleunigt werden. Die Zusatzelemente müssen zwei Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen
1. starke Oxidbildner und
2. starke Karbidbildner sein.

5.5.3.4 Silizium

Eine Sonderstellung bei den Legierungselementen nimmt das Silizium ein. Das bei der Reaktion $\text{SiO}_2 = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$ freigesetzte Silizium wird im Bad gelöst und, wie schon der

Einzelversuch zeigt, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Versuchsdauer und damit steigenden [Si] - Gehalten im Bad ab. Eine gezielte Silizium-Zugabe zum Bad zeigt großen negativen Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit (Abb. 18).

Aus der bereits bei sehr geringen Zusätzen erkennbaren Wirkung des Siliziums lassen sich u. U. wertvolle Hinweise auf die thermodynamische Lage der untersuchten Reaktion ableiten: Da für den Fall des partiellen Gleichgewichts zwischen SiO_2 und der Schmelze im System Fe-C-Si-O-X an der Phasengrenze zum Oxid hohe Sauerstoffkonzentrationen (Abb. 2 weist für den speziellen Fall von 0,1 Gew % Silizium und 4 Gew % Kohlenstoff 1 Gew % Sauerstoff aus) und natürlich entsprechend hohe Siliziumkonzentrationen auftreten, kann davon ausgegangen werden, daß sich für diesen Fall auch erst Siliziumzusätze einer vergleichbaren Größenordnung deutlich auf die Reduktionsgeschwindigkeit bemerkbar machen sollten. Aus der empfindlichen Reaktion des Umsatzes auf bereits sehr geringe [Si] - Gehalte des Bades kann man daher schließen, daß sich vermutlich weit geringere Siliziumkonzentrationen an der Phasengrenze eingestellt haben, die Dissoziationsreaktion sich also nicht im Gleichgewicht sondern weit davon entfernt befindet.

5.5.4 Versuche in Quarzglastiegeln , Tauchversuche

Um zu gewährleisten, daß die gemessenen Beschleunigungseffekte generell für Systeme mit reiner fester Kieselsäure gelten und nicht etwa eine versuchsspezifische Besonderheit der auf dem Bad schwimmenden Proben sind, wurden folgende Kontrollversuche durchgeführt:

1. SiO_2 -Ringe wurden so an einer Graphitverlängerung der Absenkvorrichtung befestigt, daß sie während des Versuches vollkommen in die Schmelze eingetaucht waren. Ohne auf die absolute Größe der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit näher einzugehen - hier spielen die veränderte Reaktionsfläche, das Fehlen einer 3-Phasen-Grenzlinie und geänderte Strömungsverhältnisse eine Rolle - kann die eindeutig beschleunigende Wirkung eines Titanzusatzes aus Abb. 19 ersehen werden.
2. SiO_2 -Tiegel der in Kap. 3.3.1 beschriebenen Abmessungen wurden in die Graphittiegel eingesetzt und kohlenstoff-gesättigtes Eisen ohne bzw. mit Titanzusatz eingeworfen. Die beschleunigende Wirkung des Titans ist ebenfalls der Abb. 19 zu entnehmen. Auch Zirkon und Hafnium beeinflussen die Entgasungsgeschwindigkeit in ähnlicher Weise wie Titan.

5.5.5 Ergebnisse von Probenuntersuchungen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops

Bei der Aufklärung der Gesetzmäßigkeiten des Einflusses der Legierungselemente auf den Reduktionsvorgang leisteten Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop hervorragende Dienste. Durchgeführt wurden die Untersuchungen mit einem Rasterelektronenmikroskop "Stereoscan 120" (der Firma Cambridge), dem ein energiedispersives Analysensystem (Ortec) und ein wellenlängendispersives Analysensystem (Microspec) angeschlossen waren. Neben Aufnahmen ausgezeichneter Tiefenschärfe von Probenformen und Probenoberflächen waren damit auch energiedispersive Analysen von Anhaftungen der

Probenflächen möglich. Für diese Untersuchungen wurden alle Quarzproben zuvor mit der Sputter-Anlage "Minicoater" (Commonwealth Scientific) goldbeschichtet, damit die Ableitung der Elektronen des Primärstrahles gewährleistet war und Aufladungen verhindert wurden.

Als Beispiel für die gute Bildqualität, das hohe Auflösungsvermögen und die daraus resultierenden Analysenergebnisse mögen die Abb. 20/1 bis 20/4 dienen. Abb. 20/1 zeigt einen Ausschnitt der Oberfläche eines SiO_2 -Tiegels nach dem Versuch mit Zirkon als Legierungselement, wobei im oberen Bildteil ein Stück unreduzierter Originaloberfläche zu sehen ist. Abb. 20/2 verdeutlicht den Schmelzangriff im Grenzbereich zwischen reduzierter und nichtreduzierter Oberfläche. Eine netzartige Struktur der reduzierten Fläche mit zahlreichen kleinen Metalltröpfchen wird erkennbar. Aus Abb. 20/3 ist bei weiterer Vergrößerung diese "Netzstruktur" der reduzierten Oberfläche zu ersehen. Sie besteht aus massiven Hügeln und umgebender körniger Substanz sowie einzelnen Metallkugeln. Die weitere Auflösung der Abb. 20/4 zeigt neben einem Metallkugeln von 6 μm Durchmesser deutlich die körnige Struktur der Substanz, die das "Netzwerk" um die Hügel bildet. Eine "Linescan"-Aufnahme ^{+) (Abb. 21) weist die Bereiche körniger Substanz als zirkonhaltig aus.}

^{+) Eine "Linescan"-Aufnahme der abgebildeten Art entsteht durch die Doppelbelichtung der Aufnahme mit einem Bild und anschließender "Y-Modulation" für ein bestimmtes Element (hier Zirkon). Entlang der horizontalen Linie erfolgt die Abtastung des Objektes. Stellen mit Zirkongehalt erfahren eine Y-Auslenkung.}

Um die Analyse zu quantifizieren, wurden vergleichende Untersuchungen der energiedispersiven Röntgenspektren von Versuchs- und Vergleichsproben durchgeführt. Als Vergleichsproben dienten dabei hochverdichtete Sintertabletten aus Fe_2O_3 - ZrO_2 - Gemischen, die in der Struktur der körnigen Substanz der Versuchsproben sehr ähnlich waren (Abb. 22), sowie reines metallisches Zirkon. Ein Vergleich der Peakhöhen der Röntgenspektren von Versuchsproben mit denen der Vergleichsproben läßt den Schluß zu, daß es sich bei der körnigen Substanz ("Netzstruktur") um Zirkondioxid handelt (Abb. 23). Die Reaktionsflächen von SiO_2 -Ringproben nach dem Versuch mit Zirkon als Legierungselement sehen ähnlich zerklüftet aus, und auch an ihnen ist ZrO_2 nachweisbar (Abb. 24/1 und 24/2).

Bei der Auswertung der Titan-Versuche an SiO_2 -Ringproben wurde etwas anders verfahren, das Ergebnis ist jedoch ähnlich. Bei entsprechender Vergrößerung zeigen die Reaktionsflächen der Proben nach dem Versuch neben der charakteristischen Abrundung der Kanten auch Bereiche, die Anhaftungen aufweisen (Abb. 25/1 und 25/2). Die Röntgenverteilungen ^{+) für die Elemente Eisen, Silizium, Titan zeigen deutlich (Abb. 26/1 bis 26/3), daß die Anhaftungen Eisen und Titan enthalten, während das umliegende Gebiet Silizium anzeigt. Bei der Quantifizierung des Ergebnisses wurde ebenso mit Fe_2O_3 - TiO_2 - Sinterproben verfahren, wie oben für Zirkon beschrieben. Das Ergebnis läßt darauf schließen, daß}

^{+) "Röntgenverteilungen" bestimmter Elemente sind Abbildungen der Elementverteilung, bei denen während der Abrastung der Elektronenstrahl der Bildröhre impulsartig hell gesteuert wird, wenn ein Röntgenquant mit der entsprechenden (für das Element vorgegebenen) Quantenergie nachgewiesen wird. In dunklen Bildteilen können einzelne helle Punkte auch durch den Untergrund der Bremsstrahlung erzeugt sein.}

eine Titananreicherung vom Faktor 100 - 200 an der festen Phasengrenze vorliegt. (Bei 0,1 Gew % Titan als Legierungselement in der Schmelze werden bis 20 Gew % Ti in den Anhaftungen festgestellt). Diese Anreicherung läßt nicht reines Titanoxid sondern Eisen-Titan-Mischoxide als Anhaftungen vermuten.

Die Analogie dieser Untersuchungsergebnisse - auch bei Hafnium wurde eine starke Anreicherung des Elementes an der Phasengrenze gefunden - läßt den Schluß zu, daß die zugesetzten, beschleunigend wirkenden Legierungselemente

1. starke Oxid- und Karbidbildner sein müssen (s. a. Kap. 5.5.3.3),
2. direkt an der Phasengrenze flüssig-fest zur Wirkung kommen und sich an der festen Phase anlagern.

Legierungselemente, die keinen beschleunigenden Einfluß auf die Entgasungsgeschwindigkeit ausüben, lagern sich - mit Ausnahme des Aluminiums - nicht an der festen Oxidprobe an. Im Falle des verlangsamt wirkenden Aluminiums konnten Anlagerungen festgestellt (Abb. 27) und als Al_2O_3 identifiziert werden. An der Oberfläche der Metallreguli konnten, unabhängig vom Zusatzelement, keine Elementanreicherungen festgestellt werden; auch nicht im Bereich der Aufsetzstellen der Proben.

5.5.6 Temperaturabhängigkeit

Trägt man den Logarithmus der Entgasungsgeschwindigkeit j [Ncm^3/h] in der üblichen Weise gegen $1/T$ auf, so ergibt sich die Abhängigkeit der Abb. 28. Die Punkte der Kurve für die reine Eisen-Kohlenstoff-Schmelze entsprechen direkten Meßwerten, während die Punkte der Kurve für 0,1 % Titan den Ausgleichskurven der Abb.15 entnommen sind. Die Kurven bilden eine, mit steigendem Titangehalt im oberen Bereich stärker gekrümmte, Kurvenschar. Der Bereich niedriger Temperaturen ist nur als gemeinsamer Streubereich anzugeben und daher nicht unmittelbar für die Auswertung verwendbar; bei Temperaturen 1700°C beginnt die feste Kieselsäure zu erweichen, was ebenfalls zu keinen verwertbaren Punkten führt.

Aus dem Inkrement der Kurve für die reine Eisen-Kohlenstoff-Schmelze entsprechend Abb. 28 errechnet sich eine Aktivierungsenergie der Kieselsäurereduktion von 100 ± 5 kcal/Mol. Die von F.D. R i c h a r d s o n ⁷¹⁾ berechnete Aktivierungsenergie der Kieselsäuredissoziation von maximal 270 kcal/Mol trifft nur für den unwahrscheinlichen Fall des gleichzeitigen Zerreißen aller vier Si-O-Bindungen zu. Wahrscheinlicher ist ein stufenweiser Ablauf der Reaktion in mehreren Teilschritten, verbunden mit der Zerstörung einzelner Bindungen, wofür dann eine weit geringere, dem langsamsten Teilschritt entsprechende Aktivierungsenergie auftritt. Tatsächlich wurden 270 kcal/Mol bislang noch nicht im Versuch gemessen - der Höchstwert versuchstechnisch ermittelter Aktivierungsenergie bei der Reduktion reiner Kieselsäure liegt bei 129 kcal/Mol ⁷²⁾.

5.5.7 Der Mechanismus der Reduktionsreaktion

Um aus der ermittelten Aktivierungsenergie eines Vorganges Rückschlüsse auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ziehen zu können, müssen Daten anderer Systeme herangezogen werden, solange die untersuchte Reaktion nicht bis ins Letzte geklärt ist. So rechnet man für Diffusionsvorgänge in flüssigen Metallen allgemein mit Aktivierungsenergien von 2 - 30 kcal/Mol ⁷³⁾⁷⁴⁾⁷⁵⁾, während Diffusionsvorgängen in flüssigen Schlackenphasen bis 90 kcal/Mol ²⁰⁾ zugeschrieben werden. Treten noch höhere Werte auf, wird die Ursache im geschwindigkeitsbestimmenden Einfluß einer chemischen Phasengrenzreaktion gesehen.

Die im vorliegenden System ermittelte Aktivierungsenergie von 100 ± 5 kcal/Mol ist zu groß, um einen Transportmechanismus als allein maßgebend für die Reaktionsgeschwindigkeit zu kennzeichnen, zumal Diffusion in flüssiger Schlackenphase nicht auftritt. (Es werden feste Quarzglasproben reduziert, und die Mikroanalyse der Probenoberflächen nach dem Versuch gibt keinerlei Anhalt für das Auftreten einer flüssigen oxidischen Phase).

Die Festlegung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes auf die chemische Phasengrenzreaktion ist jedoch ebenfalls nicht zulässig, da in Kap.5.4.3 mit der Abhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit von der Probenbreite gezeigt wurde, daß durch geometrische Veränderung der Probenform Einfluß auf den Gasumsatz genommen werden kann. Das ist nur erklärlich, wenn man damit die Weglänge des Diffusionstransportes von $[C][O]$ zur Gasphasengrenze beeinflußt hat, die Gesamtreaktion also auch vom Transport abhängig ist.

Aus dem oben Gesagten muß man für die Reduktion der reinen, festen Kieselsäure im untersuchten System folgende Schlüsse ziehen :

1. Die chemische Phasengrenzreaktion (Dissoziation) kann sich nicht im Gleichgewicht befinden. Sie ist also durch bestimmte Parameter in ihrer Geschwindigkeit beeinflusbar.
2. Das Reaktionssystem befindet sich in einem stationären Zustand, der durch ein Gleichgewicht zwischen chemischer Reaktion und Transport gekennzeichnet ist.

Die chemische Reaktion an der festen Phasengrenze und der Abtransport des Dissoziationsproduktes Sauerstoff beeinflussen sich gegenseitig. Jede Beeinflussung eines der beiden Mechanismen zieht auch die Veränderung des anderen nach sich und führt zur Einstellung eines neuen stationären Zustandes.

5.5.7.1 Der Einfluß der Legierungselemente auf den Reduktionsmechanismus

5.5.7.1.1 Beschleunigend wirkende Elemente

Die reaktionsbeschleunigende Wirkung der Elemente Titan, Cer, Zirkon, Hafnium läßt sich nach allem Gesagten so deuten: Die starke Sauerstoffaffinität der genannten Elemente führt

zu ihrer Anlagerung an der Stelle des höchsten Sauerstoffpotentials - der festen Phasengrenze.

Mit der Anlagerung als Oxid muß eine Umlagerung von Sauerstoff einhergehen, die derart denkbar ist, daß Partikel des sauerstoffaffinen Zusatzelementes, die sich im Moment des Aufsetzens der Probe an der Phasengrenze der Aufsetzstelle befinden, Sauerstoff aus dem Si-O-Verband der Kieselsäure herausreißen und abbinden. Dadurch wird zweierlei bewirkt:

1. Durch das Aufbrechen einzelner Si-O-Bindungen wird der Rest-Si-O-Verband in seiner chemischen Bindungskraft geschwächt und ist damit leichter dissoziierbar.
2. Durch die Anlagerung des Zusatzelementes als Oxid entsteht für das Element in der Phasengrenzschicht ein Gradient, der weitere Elementpartikel an die feste Phase heranbringt und den Vorgang so lange aufrecht erhält, bis entweder die gesamte Probe bedeckt oder das Legierungselement verbraucht ist.

Dieser Mechanismus allein kann jedoch nicht eine beschleunigte Entgasung erklären - im übrigen gelten die obigen Punkte 1. und 2. auch für das sehr sauerstoffaffine Aluminium, wie in Kap. 5.5.3.2 ausgeführt wurde. Die für den gemessenen Gasumsatz entscheidende Hauptreaktion $\text{SiO}_2 + 2 [\text{C}] = [\text{Si}] + 2 \{\text{CO}\}$ ist jedoch auch vom Kohlenstoffgehalt abhängig, genauer: vom Kohlenstoffgehalt der unmittelbar an die feste Phase angrenzenden Phasengrenzschicht.

Der Transport des Sauerstoffs im Metallbad ist auf zwei Arten denkbar: Entweder es wird angenommen, daß die Sauerstoffmoleküle einzeln zur Gasphasengrenze diffundieren,

dort mit Kohlenstoffpartikeln zusammenstoßen und zu CO-Gas reagieren; oder man geht davon aus, daß sich die Sauerstoffpartikel bereits bei ihrem ersten Zusammentreffen mit Kohlenstoffpartikeln an diese anlagern und gemeinsam mit ihnen - gewissermaßen als $[C][O]$ -Komplex - zur nächstgelegenen Gasphasengrenze diffundieren. Die letztere Möglichkeit scheint im Falle des kohlenstoffgesättigten Bades die wahrscheinlichere zu sein. Auch H. A. B. R. A. T. I. S. spricht davon, daß Sauerstoff und Kohlenstoff gemeinsam zur Gasphasengrenze diffundieren ²⁰⁾. In diesem Falle ist für den Gesamtumsatz jedoch entscheidend :

- a) wieviele Kohlenstoffpartikel dem Sauerstoff in der Phasengrenzschicht zur Verfügung stehen,
- b) wie groß der Gradient als treibende Kraft für die Diffusion ist.

Es ist offensichtlich, daß der Abbau der erhöhten Sauerstoffkonzentrationen, die am Dissoziationsort auftreten nur dann ohne Schwierigkeiten erfolgen kann, wenn entsprechend viel Kohlenstoff am Eintrittsort des Sauerstoffs in die flüssige Phase - also in der Phasengrenzschicht - vorhanden ist.

Eine starke Kohlenstoffanreicherung erfolgt durch die Elemente Titan, Zirkon, Cer, Hafnium. Diese Elemente, neben ihrer starken Oxidbildungsneigung auch als starke Karbidbildner bekannt, sind im statistischen Mittel von einer größeren Anzahl von Kohlenstoffpartikeln umgeben als Nichtkarbidbildner, auch oder gerade, wenn noch keine festen Karbide ausfallen ⁶⁹⁾. Auf ihrem Weg zur festen Oxidphasengrenze bringen die Karbidbildner diese Kohlenstoffpartikel aufgrund ihrer Nahordnungsbindungskräfte mit in die

flüssige Phasengrenzschicht ein und setzen sie frei, wenn die thermodynamisch günstigere Oxidreaktion erfolgt ist. Dieser quasikatalytische Effekt der Elemente Titan, Zirkon, Cer, Hafnium bewirkt im Extremfall nicht nur, daß in der flüssigen Phasengrenzschicht genügend Kohlenstoff vorhanden ist, es ist sogar denkbar, daß in dieser Grenzschicht eine höhere Kohlenstoffkonzentration als im Mittel des Badmetalles entsteht, was zu einem Kohlenstoffgradienten zwischen der Phasengrenze fest/flüssig und der Hauptschmelze führt. In diesem Falle erfolgt die Diffusion von $[C]$ $[O]$ zur nächstgelegenen Gasphasengrenze besonders begünstigt, da beide Diffusionspartner durch gleichgerichtete Gradienten getrieben werden. Selbst wenn der Extremfall eines solchen Kohlenstoffgradienten nicht auftritt, sorgen die genannten Elemente durch das mit der Oxidanlagerung gekoppelte Einbringen von Kohlenstoff in die Phasengrenzschicht für optimale Reaktionsbedingung.

Im Falle des legierungsfreien Badmetalles sind optimale Reaktionsbedingungen nur dann gewährleistet, wenn

- a) für den Abbau der Sauerstoffkonzentration an der festen Phase und in der flüssigen Phasengrenzschicht überhaupt genügend Kohlenstoff zur Verfügung steht und
- b) der in Form von $[C][O]$ von der Phasengrenze wegdiffundierende Kohlenstoff genauso schnell durch neuen ersetzt wird.

Das kann nicht mit letzter Bestimmtheit als gegeben angesehen werden und trifft ganz sicher nicht im Falle von kohlenstoffverdrängenden Elementen, wie z. B. Aluminium, zu.

5.5.7.1.2 Verlangsamend wirkende Elemente

Silizium- und Aluminiumzusätze verlangsamen die Kieselsäurereduktion deutlich (Abb. 17 und 18).

Siliziumzusätze zum Bad müssen in jedem Falle verlangsamen auf die Reaktion wirken; unabhängig davon, an welcher Stelle des Reaktionsablaufes sie zur Wirkung kommen. Die Phasengrenzreaktion, die Sauerstoff- und die Siliziumdiffusion werden durch $[\text{Si}]$ -Gehalte des Bades beeinträchtigt.

Aluminium bildet Deckschichten auf der Reaktionsfläche, wie die Abb. 27 deutlich zeigt. Deckschichten wirken auf die Gesamtreaktion verlangsamen, da sie die zur Verfügung stehende Reaktionsfläche verkleinern. Das macht sich dann nicht bemerkbar, wenn die Deckschichtbildung nur Nebeneffekt einer weit größeren Beschleunigung ist, die wie im Falle von Titan, Zirkon, Hafnium oder Cer durch das Einbringen von Kohlenstoff in die Phasengrenzschicht zustande kommt. Dieser Beschleunigungseffekt kann von dem kohlenstoffverdrängenden Aluminium nicht bewirkt werden, deshalb wird eine Verlangsamung der Reaktion aufgrund der Deckschichtbildung festgestellt.

5.5.7.1.3 Neutrale Elemente

Elemente, die weder verlangsamen noch beschleunigen wirken, wie Chrom, Molybdän, Nickel, Germanium und Bor, können im untersuchten Konzentrationsbereich als neutral in ihrem

Verhalten zur Kieselsäurereduktion betrachtet werden. Da es sich bei allen genannten um Elemente handelt, deren Sauerstoffaffinität geringer ist als diejenige der Kieselsäure, erfolgt keine Anlagerung an die feste Phase - auch nicht von Vanadium, das bei hohen Gehalten einen geringen Beschleunigungseffekt zeigt. Der Effekt solcher relativ hoher Legierungskonzentrationen ist sicherlich auch nicht vergleichbar mit dem Verhalten der im Bereich bis 0,3 % beschleunigend wirkenden Elemente sondern unterstreicht eher deren hervorragende Bedeutung.

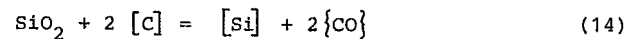
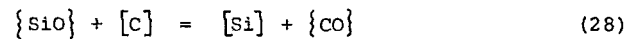
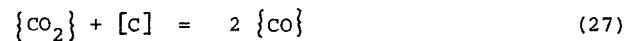
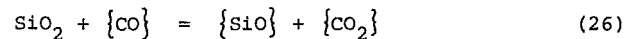
Obgleich Elemente wie Chrom, Molybdän oder Vanadium die Kohlenstoffaktivität in der Schmelze verringern, beeinflussen sie die Reduktionsgeschwindigkeit nicht. Die alleinige Tatsache der Karbidbildungsneigung genügt also ebenfalls nicht zur Beschleunigung der Reaktion, es fehlt die treibende Kraft zur Anlagerung an der festen Phase (Oxidbildungsneigung) und damit das Einbringen des Kohlenstoffs in die Phasengrenzschicht.

Titan, Zirkon und Hafnium (Cer wurde in diesem Zusammenhang nicht untersucht) wirken dagegen auch bei vorgegebener Kohlenstoffkonzentration des Bades (z. B. im Quarztiegel) beschleunigend, indem sie den Kohlenstoffgehalt der Phasengrenzschicht, wie bereits geschildert, beeinflussen.

5.6 Der Einfluß der Gasphase auf die Reduktion der Kieselsäure

Über den Einfluß des Gasdruckes im Ofenraum wurde bereits in Kap. 5.4.1 berichtet.

In Übereinstimmung mit den Erfahrungen von S.K. S h a r m a und R.G. W a r d ²⁹⁾ sowie von H. A b r a t i s ¹⁸⁾²⁰⁾ und Mitarbeitern ¹³⁾ wird davon ausgegangen, daß an den festen Quarzproben Gasblasen oder partielle Gasfilme entstanden sein können und Teile des gemessenen CO-Gases dann über eine intermediäre SiO-Gasphase gebildet wurden. Reaktionen über die Gasphase können nach folgendem Schema ablaufen :



Während sich die Reaktion (26) an der Phasengrenze fest/gasförmig abspielen würde, wäre der Reaktionsort der Reaktionen (27) und (28) die Phasengrenze gasförmig/flüssig.

Die Abb. 29/1 und 29/2 zeigen die Reaktionsflächen zweier SiO₂-Ringproben nach dem Versuch ohne Legierungszusatz. Die muldenförmigen Auswaschungen deuten auf Gasblasenan-

haftungen hin, in deren Bereich - durch die Schaffung neuer Dreiphasengrenzen und damit kürzerer Diffusionswege für $[C]$ $[O]$ - ein verstärkter Abtrag erfolgte.

In bezug auf die Auswertung der Versuchsergebnisse sind die Abb. 29/1 und 29/2 insofern nicht repräsentativ, als sie den Bedeckungsgrad der Probe mit Gas zu einem weit fortgeschrittenen Versuchszeitpunkt erkennen lassen, die Versuchsauswertung jedoch stets die Anfangswerte zu Beginn des Versuches erfaßt (s. a. Kap. 5.5.2).

Nimmt man nun aber einmal an, ein wesentlicher Teil des gemessenen CO-Gases sei über die Nebenreaktionen (26) bis (28) entstanden, so setzt das bei den gemessenen Umsätzen voraus, daß erhebliche Teile der Probe mit einem Gaspolster bedeckt sein müßten, das den Schmelzkontakt unterbricht und die Reaktion über eine intermediäre SiO-Phase ablaufen läßt. Dann wäre also sicherlich auch zu erwarten, daß mit dem stetig entweichenden CO-Gasstrom merkliche Mengen nicht umgesetzten SiO-Dampfes entweichen und zu deutlichen Verlusten in der Siliziumbilanz der Reaktion (14) führen. Die Mengen- und Stoffbilanzen (Kap. 5.1 und Rechenanhang S. 75) bestätigen dies jedoch nicht sondern lassen allenfalls Siliziumverluste zu, die im Rahmen der Analysengenauigkeit liegen.

Ebenso wäre für den oben angenommenen Fall zu erwarten, daß sich die Gasdiffusion der intermediären SiO-Phase auf die Gesamtgeschwindigkeit auswirkt ¹³⁾¹⁸⁾ und die aus der Temperaturabhängigkeit ermittelte Aktivierungsenergie der Reaktion wesentlich kleiner ausfällt als die ermittelten 100 kcal/Mol.

Sicher ist das oben angeführte eine Art Indizienbeweis, der die Beteiligung einer intermediären SiO-Dampfphase an der Reaktion (14) nicht ausschließt. Doch kann mit einiger Sicherheit davon ausgegangen werden, daß dieser Mechanismus in der vorliegenden Versuchsanordnung nicht der überwiegende ist sondern allenfalls eine untergeordnete Rolle spielt.

6. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Eine frei auf dem Bad schwimmende SiO_2 -Ringprobe ³⁰⁾ erwies sich als einfach zu handhabende, überschaubare Versuchsanordnung zur Untersuchung des Einflusses von Legierungselementen auf die Kieselsäurereduktion. Die Vorteile dieser Versuchsanordnung

- die Berührfläche Probe/Bad hat eine bekannte Größe
- direkter Kontakt der Schmelze mit dem Gasraum
- kein Transport von Silikationen in der Schlacke
- kein Reagieren der Schlacke mit dem Kohlenstoff des Tiegels

übertreffen bei weitem ihren Nachteil,

- die Veränderung der Form und Größe der Reaktionsfläche mit der Versuchszeit

der, als solcher erkannt, durch Extrapolation der Versuchsergebnisse auf den Anfangswert ($t \rightarrow 0$) eliminiert werden konnte.

Verbunden mit einer sensiblen, gasartunabhängigen elektronischen Druckmeßeinrichtung ist die fast kontinuierliche Erfassung einer der wesentlichen Meßgrößen der Kieselsäurereduktion entsprechend



möglich: die CO-Gasentwicklung während der Reaktion.
Als Ergebnisse systematischer Untersuchungen ergaben sich:

1. Gezielte Veränderungen der geometrischen Parameter der SiO_2 -Ringproben, insbesondere der Probenbreite, offenbaren den Einfluß des Transportes auf die Gesamtreaktion: Im Nahbereich der Dreiphasengrenze, dem Bereich originärer Diffusion, kann durch Verringerung der Probenbreite Einfluß auf die Länge des Diffusionsweges des im Bad gelösten Sauerstoffs genommen und die Reduktionsgeschwindigkeit beschleunigt werden.
2. Es existieren Elemente (Titan, Zirkon, Hafnium, Cer), die die Reduktion reiner, fester Kieselsäure in erheblichem Maße beschleunigen können. So bewirken bereits sehr geringe Titanzusätze von 0,02 Gew % zur Schmelze eine Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit auf das Doppelte, und ein Gehalt von 0,23 Gew % Titan verzehnfacht die Entgasungsgeschwindigkeit.
3. Bei der Reduktion reiner, fester Kieselsäure können neben flüssigen ¹⁶⁾²⁰⁾ und gasförmigen ¹³⁾²⁰⁾ auch feste Reaktionsprodukte entstehen. Obgleich die oxidischen Anhaftungen der Elemente Titan, Zirkon, Hafnium und Cer die Kontaktfläche zwischen Schmelze und Probe verringern, verläuft die Entgasung schneller als ohne den Zusatz dieser Elemente.
4. Anhand der vergleichenden Betrachtung ihrer Wirkungsweise auf die Reduktion der festen Kieselsäure lassen sich drei Gruppen von Elementen unterscheiden:

- 1) Beschleunigend wirken nur Elemente, die sowohl starke Oxidbildner als auch starke Karbidbildner sind. Dies ist nachgewiesen für die Elemente Titan, Zirkon, Hafnium und Cer.
 - 2) Weder beschleunigend noch verlangsamend wirken Elemente, deren Sauerstoffaffinität geringer ist als diejenige von Silizium (Nickel, Bor, Germanium), und zwar auch dann, wenn diese Elemente als Karbidbildner bekannt sind (Chrom, Molybdän, Vanadium).
 - 3) Verlangsamend wirken Silizium, das bei der Reduktion der Kieselsäure laufend entsteht, und Aluminium, das zwar starker Oxidbildner aber kein Karbidbildner im flüssigen Eisenbad ist.
5. Der Reaktionsmechanismus der beschleunigt verlaufenden Kieselsäurereduktion beruht auf zwei wesentlichen Vorgängen:
- 1) Aufgrund ihrer starken Oxidbildungsneigung lagern sich die beschleunigend wirkenden Zusatzelemente an der festen Phasengrenze an, reißen dabei einzelne Si-O-Bindungen auf und bilden stabile Oxidverbindungen.
 - 2) Bedingt durch ihre gleichzeitig vorhandene starke Karbidbildungsneigung bringen die Legierungselementpartikel auf ihrem Weg zur Oxidphasengrenze die sie vermehrt umgebenden Kohlenstoffpartikel in die flüssige Phasengrenze ein und setzen sie dort frei, wenn die Oxidreaktion erfolgt ist.

6. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gesamtreaktion ermittelt man eine scheinbare Aktivierungsenergie von 100 ± 5 kcal/Mol, was den Einfluß der chemischen Phasengrenzreaktion auf die Geschwindigkeit der Reaktion vermuten läßt. Da andererseits die Bedeutung geometrischer Parameter und damit des Transportes (Diffusion) für die Geschwindigkeit erwiesen ist, muß man von einem gemischt kontrollierten Reaktionsmechanismus sprechen.

Das Reaktionssystem befindet sich in einem stationären Zustand, der durch ein Gleichgewicht zwischen chemischer Reaktion und Transport gekennzeichnet ist. Jede Beeinflussung eines der beiden Mechanismen zieht auch die Veränderung des anderen nach sich und führt zur Einstellung eines neuen stationären Zustandes.

Die grundlegende Erkenntnis der Wirkung bestimmter Legierungselemente auf die Reduktion reiner, fester Kieselsäure durch kohlenstoffgesättigte Eisenschmelzen sowie des damit zusammenhängenden Reaktionsmechanismus stellen einen neuen Aspekt in der Vielzahl der Untersuchungen zur Kieselsäurereduktion dar. Es ist damit gezeigt worden, daß Bedingungen existieren, die zu einem beschleunigten Abbau von fester Kieselsäure führen. Das kann ein Hinweis für technische Vorgänge sein, bei denen ein solcher Abbau erfolgt, z. B. bei der Vakuumbehandlung von Stählen oder insbesondere beim Angriff von Stahlschmelzen auf die Zustellung metallurgischer Öfen und Pfannen. Wieweit eine Übertragung der erhaltenen Untersuchungsergebnisse auf technische Vorgänge möglich ist, müssen weitere Untersuchungen klären.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S
=====

- 1) F. KÖRBER
Das Verhalten von Mangan, Silizium und Kohlenstoff
bei der Stahlerzeugung, Laboratoriumsforschung und
Betriebsversuche
Stahl u. Eisen 54 (1934), S. 535/543
- 2) W. OELSEN, H. MAETZ
Beiträge zur Metallurgie des Hochofens
Stahl u. Eisen 69 (1949), S. 147/153
- 3) W. OELSEN, E. SCHÜRMANN
Das Problem der Reduktion der Kieselsäure durch Koh-
lenstoff in Eisenschmelzen und seine Bedeutung für
Gußeisen
Gießerei, techn. wiss. Beih. 19 (1958), S. 989/994
- 4) D.H. KIRKWOOD, T. FUWA, J. CHIPMAN
The reaction of Silica with Carbon in Liquid Iron
Trans. Metallurg. Soc. AIME 233 (1965), S. 1294/1296
- 5) K.E. HÖNER, S. BALIKTAY
Einige Betrachtungen zur Reduktion von Silizium aus
fester Kieselsäure durch in Eisenschmelzen gelösten
Kohlenstoff
Gieß.-Forsch. 25 (1973) 1, S. 21/27
- 6) R. BENESCH, J. JANOWSKI, A. LEDZKI, P. MANDELKA
Beitrag zur Thermodynamik der Kieselsäurereduktion
Arch. Eisenhüttenwes. 44 (1973) 11, S. 823/826

- 7) A. MIHAJLOVIC
Ermittlung der Gleichgewichtskonstante der Kiesel-
säurereduktion in Eisen-Kohlenstoff-Silizium-Sauer-
stoffschmelzen durch Sauerstoffpartialdruckmessungen
Arch. Eisenhüttenwes. 46 (1975) 6, S. 377/382
- 8) F. NEUMANN, E. DÖTSCH
Beitrag zur Thermodynamik von Eisen-Kohlenstoff-Sili-
zium-Schmelzen
Gieß.-Forsch. 27 (1975) 1, S. 31/38
- 9) J.C. FULTON, J. CHIPMAN
Kinetic Factors in the Reduction of Silica from
Blast-Furnace Type Slags
Trans. metallurg. Soc. AIME 215 (1959), S. 881/891
- 10) A. v. KLITZING
Über das Verhalten von Silizium im Hochofen
Stahl u. Eisen 86 (1966), S. 853/864
- 11) H. LEYGRAF
Vergleichende Betrachtungen über die Reduktion der
Kieselsäure durch Kohlenstoff und kohlenstoffhalti-
ges Eisen
Stahl u. Eisen 90 (1970), S. 646/650
- 12) H. ABRATIS
Reduktion von Kieselsäure und kieselsäurehaltigen
Mischoxiden in flüssigen Eisen-Mangan-Legierungen
Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970), S. 909/915
- 13) H. MAAS, H. ABRATIS
Reduktion von Schamottesteinen in Eisen-Kohlenstoff-
Schmelzen
Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970), S. 483/487

- 14) A. ADACHI, K. OGINO, S. HARA
Rate and Mechanism of Silica Reduction
Trans. Iron Steel Inst. Japan 11 (1971), S. 532/535
- 15) Y. KAWAI, K. MORI, M. IGUCHI
Rate of Reduction of Silica in Slag by Carbon in
Liquid Iron
Trans. Iron Steel Inst. Japan 12 (1972), S. 138/145
- 16) H. MAAS, H. ABRATIS
Reaktionen hochlegierter Eisen-Chrom-Schmelzen mit
kieselsäurehaltigen feuerfesten Stoffen
Arch. Eisenhüttenwes. 43 (1972), S. 873/877
- 17) H. ABRATIS, D. KABOTH, G.R. KLOSE
Chemisches Verhalten von feuerfesten Baustoffen bei
der Behandlung von flüssigem Stahl in Vakuumanlagen
Ber. Dt. Keram. Ges. 48 (1971), S. 299/306
- 18) H. ABRATIS
Zur Kinetik der Reduktion von Kieselsäure durch koh-
lenstoffhaltige Eisenschmelzen
Arch. Eisenhüttenwes. 43 (1972), S. 277/283
- 19) H. ITAYA, M. SOMENO, K.S. GOTO
Gaseous reduction rate of solid silica [Jap.]
Tetsu to Hagané 59 (1973) 9, S. 1218/1223
- 20) H. ABRATIS
Reaktionen feuerfester Stoffe mit Stahlschmelzen
Arch. Eisenhüttenwes. 44 (1973), S. 329/336

- 21) R. BENESCH, J. JANOWSKI, M. JAWORSKI, R. KOPEĆ,
A. LEDZKI, A. WILKOSZ
Untersuchung der Reaktionen zwischen flüssiger Hoch-
ofenschlacke und kohlenstoffgesättigtem Roheisen [Frz.]
Polska Akad. Nauk, Oddział w Krakowie, Prace Komisji
Metalurgiczno-Odlewniczej, Metallurgia, 21 (1974),
S. 91/127
- 22) S.E. FELDMANN, W.-K. LU, A.E. HAMIELEC, P.S. NICHOLSON
The kinetics of the reaction between silica and alumi-
no-silicate refractories and carbon-saturated iron
Canad. metallurg. Quart. 13 (1974) 3, S. 435/441
- 23) B. PRETNAR
Elektrodenkinetische Untersuchungen zum Siliziumdurch-
tritt an der Phasengrenze Metallschmelze-Oxidschmelze
Dr.-Ing. Dissertation Techn. Universität Clausthal 1973
- 24) B. PRETNAR, H. SCHMALZRIED
Elektrodenkinetische Untersuchungen zum Siliziumdurch-
tritt an der Phasengrenze zwischen einer kieselensäure-
haltigen Oxidschmelze und einer siliciumhaltigen Me-
tallschmelze
Arch. Eisenhüttenwes. 45 (1974), S. 185/191
- 25) J.R. RAWLING, J.F. ELLIOTT
The Reduction of Silica in Blast-Furnace Slag-Metal
Systems
Trans. metallurg. Soc. AIME 233 (1965), S. 1539/1545
- 26) Y. KAWAI, K. MORI, M. IGUCHI
Eine Untersuchung über die Reduktionsgeschwindigkeit
der Kieselensäure durch den Kohlenstoff im Eisen [Jap.]
Tetsu to Hagané 53 (1967), S. 761/763

- 27) M. ASHIZUKA, M. TOKUDA, M. OHTANI
On the Silicon Transfer from Molten Slag to Molten Iron [Jap.]
Tetsu to Hagané 54 (1968), S. 1437/1446
- 28) E.T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON, J.F. BEISLER
Kinetic and Equilibrium Considerations for Silicon Reaction between Silicate Melts and Graphite-Saturated Iron. Part II
Trans. metallurg. Soc. AIME 227 (1963), S. 1265/1274
- 29) S.K. SHARMA, R.G. WARD
Kinetics of Silica Reduction by Carbon-Saturated Iron
J. Iron and Steel Inst. 205 (1967), S. 196/202
- 30) H. LEYGRAF
Über die Kinetik der Kieselsäurereduktion durch flüssige, kohlenstoffgesättigte Metalle
Dr.-Ing. Dissertation, TU Berlin 1969
- 31) M.G. FROHBERG, H. LEYGRAF
Beiträge zur Kinetik der Kieselsäurereduktion I
Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970), S. 501/508
- 32) M.G. FROHBERG, H. LEYGRAF, S. CHANDRA
Beiträge zur Kinetik der Kieselsäurereduktion II
Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970), S. 509/513
- 33) T. EL GAMMAL
Kinetische Untersuchungen über die Reduktion der Kieselsäure und die Entschwefelung zwischen kohlenstoffgesättigtem Eisen und $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schmelzen
Arch. Eisenhüttenwes. 39 (1968), S. 415/420

- 34) Ch. YOSHII, T. TANIMURA
Die Kieselsäurereduktion aus CaO-SiO_2 -Schlacken durch
kohlenstoffgesättigtes Eisen [Jap.]
Tetsu to Hagané 51 (1965), S. 833/835
- 35) Ch. YOSHII, T. TANIMURA
Die Reduktion der Kieselsäure aus $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -
Schmelzen durch kohlenstoffgesättigtes Eisen [Jap.]
Tetsu to Hagané 51 (1965), S. 1823/1825
- 36) R. BENESCH, J. JANOWSKI, K. CZERNICHOWSKI
Einige Probleme der Reaktionskinetik bei der Reduktion
des Siliziums in der Hochofenschlacke [Pol.]
Hutnik 31 (1964), S. 38/41
- 37) M. GRIMBLE, P.G. WARD, D.J. WILLIAMS
Kinetics of silica reduction by carbon-saturated iron
J. Iron Steel Inst. 203 (1965), S. 264/267
- 38) W. OELSEN, H.G. SCHUBERT, O. OELSEN
Das Ausreduzieren flüssiger Hochofenschlacken durch
elementaren Kohlenstoff und daran gesättigte Eisen-
schmelzen
Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969) 4, S. 173/190
- 39) S. MINOWA, M. KATO, M. MIZUTA
The Effect of Elements in molten Iron on the Reduction
of SiO_2
Repts. Govt. Indust. Res. Inst. Nagoya 11 (1962),
S. 384/396

- 40) M. WAHLSTER, H. MAAS, H. ABRATIS, A. CHOUDHURY
Reaktionen zwischen feuerfesten Stoffen des Systems
 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und manganhaltigen Eisenschmelzen
Arch. Eisenhüttenwes. 41 (1970), S. 37/42

- 41) O. DAHLKE, O. KNACKE
Die Auflösung von Kohlenstoff in flüssigem Eisen
Arch. Eisenhüttenwes. 26 (1955), S. 373/378

- 42) M. HORGAS
Aluminium als Reduktionsmittel bei der Reaktion flüs-
sigen Eisens mit Schlacke im Kohlenstofftiegel
Dr.-Ing. Dissertation, TU Clausthal 1969

- 43) W. OELSEN, H. BROCKMANN
Einfluß des Schwefels auf die Reduktion der Kieselsäure
aus Ca-Mg-Al-Silikaten bei Gegenwart von Eisenschmelzen
in Graphittiegeln
Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969), S. 767/781

- 44) Th. KRAUS
Schnellbestimmung des Sauerstoffgehaltes von Stahl nach
dem Hochvakuum-Schmelzverfahren
Arch. Eisenhüttenwes. 33 (1962), S. 527/533

- 45) M.G. FROHBERG, H. LEYGRAF
Einführung der thermoelektrischen Temperaturmessung
beim Gasanalysengerät Exhalograph EA1
In: Quantitative Bestimmung von Gasen in Metallen
3. Balzers-Kolloquium 1967, S. 20/22

- 46) Th. KRAUS
Über den Mechanismus des Stoffaustausches zwischen
einem hochverdünnten Gas und dessen Lösung unter be-
sonderer Berücksichtigung der Entgasung von Metall-
schmelzen im Vakuum
Schweizer Archiv 1962, S. 452/467
- 47) F. OETERS
Zur Kinetik des Frischens unter besonderer Berücksich-
tigung des Sauerstoffaufblasverfahrens
Arch. Eisenhüttenwes. 37 (1966), S. 209/219
- 48) W. VIELSTICH
Der Zusammenhang zwischen Nernstscher Diffusionsschicht
und Prandtlscher Strömungsgrenzschicht
Z. Elektrochem. 57 (1953), S. 646/655
- 49) L. REIMER, G. PFEFFERKORN
Raster-Elektronenmikroskopie
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1973
- 50) W. OELSEN, M. HORGAS, H.G. SCHUBERT
Das Aluminium als Reduktionsmittel bei den Reaktionen
zwischen Eisenschmelzen und Hochofenschlacken im Gra-
phittiegel
Arch. Eisenhüttenwes. 38 (1967), S. 751/765
- 51) W. OELSEN
Reaktionen zwischen chromreichen Eisenschmelzen und
Schlacken im Kohlenstoff-Tiegel
Arch. Eisenhüttenwes. 40 (1969), S. 743/750

- 52) J. CHIPMAN
The System Fe-C-Si-O
In: Steelmaking. The Chipman Conference
M.I.T. Press Cambridge, Mass. 1965, S. 3/16
- 53) H. SCHENCK, E. STEINMETZ
Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger
Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen
Stahleisen-Sonderberichte Heft 7, Verlag Stahleisen,
Düsseldorf 1966 u. 1968
- 54) F. NEUMANN, H. SCHENCK
Die durch Zusatzelemente bewirkte Aktivitätsänderung
von Kohlenstoff in flüssigen Eisenlösungen nahe der
Kohlenstoffsättigung
Arch. Eisenhüttenwes. 30 (1959), S. 477/483
- 55) L.E. RHODE, A. CHOUDHURY, N. WAHLSTER
Neuere Untersuchungen über das Aluminium-Sauerstoff-
Gleichgewicht in Eisenschmelzen
Arch. Eisenhüttenwes. 42 (1971), S. 165/174
- 56) E. SCHÜRMANN, H.J. RIMKUS
Untersuchung über den Einfluß der Legierungselemente
auf die Löslichkeit und die Aktivität des Kohlenstoffs
in eisenreichen, kohlenstoffgesättigten Dreistoffschmel-
zen im Temperaturbereich von 1350° C bis 1550° C und
über ihr äquivalentes Verhalten in Drei- und Mehrstoff-
schmelzen bei 1450° C
Gieß.-Forsch. 27 (1975), S. 19/30

- 57) H. SCHENCK, M.G. FROHBERG, E. STEINMETZ, B. RUTENBERG
Beitrag zur Kenntnis der Aktivität des Kohlenstoffs
in flüssigen Eisenlegierungen
Arch. Eisenhüttenwes. 33 (1962), S. 223/226
- T.C. WILDER, J.F. ELLIOTT
Thermodynamic Properties of the Aluminium-Silver System
J. electrochem. Soc. 107 (1960), S. 628/635
- H. KNÜPPEL
Desoxidation und Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen
Bd. I: Thermodynamische und kinetische Grundlagen
Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1970
- 60) Z. BUŽEK, M. MACOSZEK, J. SZLAUER
Effekt der Übergangsmetalle auf die Sauerstoff-Aktivität und Löslichkeit in Eisenschmelzen bei 1600° C
[Czech.]
Hutnicke Listy 27 (1972), S. 547/557
- 61) D. JANKE, W.A. FISCHER
Wirkungsparameter e_O^X von Begleit- und Legierungselementen in Stahlschmelzen
Stahl u. Eisen 95 (1975), S. 413/417
- 62) Z. YUN
Das Titan-Sauerstoff-Gleichgewicht in flüssigem Eisen
Stahl u. Eisen 93 (1973), S. 779/783
- 63) K. SUZUKI, K. SANBONGI
A Fundamental Study of Titanium Deoxidation of Steel [Jap.]
Tetsu to Hagané 58 (1972), S. 1594/1602

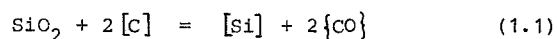
- 64) W.A. FISCHER, D. JANKE
Die Aktivität des Sauerstoffs in reinen und mangan-,
titan- oder borhaltigen Eisenschmelzen
Arch. Eisenhüttenwes. 42 (1971), S. 691/694
- 65) K. NARITA
Physical Chemistry of Groups IVa (Ti,Zr), Va (V,Nb,
Ta) and the Rare Earth Elements in Steel
Trans. Iron Steel Inst. Japan 15 (1975), S. 145/152
- 66) E. STEINMETZ, R. FRANZEN, H. SCHENCK
Die Beeinflussung der Kohlenstoff- und Sauerstoffak-
tivität in flüssigem Eisen durch Vanadium, Zinn und
Antimon
Arch. Eisenhüttenwes. 44 (1973), S. 743/747
- 67) H. SCHENCK, H. HINZE
Die Gleichgewichte des Systems Eisen-Kohlenstoff-Sau-
erstoff im Temperatur- und Konzentrationsbereich des
flüssigen Stahls und ihre Beeinflussung durch Phos-
phor, Mangan und Schwefel
Arch. Eisenhüttenwes. 37 (1966), S. 545/550
- 68) H. SCHENCK, E. STEINMETZ, R. GRUNDMANN
Das Zustandsschaubild FeO-NiO und die Gleichgewichte
zwischen FeO-NiO-(Al₂O₃-)Schlacken und Eisen-Nickel-
Schmelzen bei Temperaturen der Stahlerzeugung
Arch. Eisenhüttenwes. 39 (1968), S. 895/901
- 69) F.D. DELVE, H.W. MEYER, H.N. LANDER
A study on the physical chemistry of titanium in the
blast furnace
In: Physical chemistry of process metallurgy, Part 2
Herausgeber G.R.St. Pierre, New York/London 1961
(Metallurgical Society Conferences Vol. 8), S. 1111/1139

- 70) M. ASHIZUKA, M. TOKUDA, M. OHTANI
An Electrochemical Consideration on the Silica Reduction
Tetsu to Hagané 54 (1968), S. 1447
- 71) F.D. RICHARDSON
Rates of Slag/Metal Reactions and Steelmaking Processes
Iron Coal 183 (1961), S. 1105/1116
s. a. in: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy,
Vol. II
Academic Press, London, New York (1974), S. 496 ff.
- 72) Y. KAWAI, K. MORI, M. IGUCHI
Untersuchung über die Reduktionsgeschwindigkeit fester
Kieselsäure durch Kohlenstoff im flüssigen Eisen [Jap.]
Tetsu to Hagané 54 (1968), S. 261/265
- 73) Basic Open Hearth Steelmaking
Third Edition, New York (1964), S. 603/608
The American Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Engineers
- 74) T. ROSENQVIST
Principles of Extractive Metallurgy
Mc Graw-Hill (1974), S. 120/121
- 75) J.F. ELLIOTT, M. GLEISER, V. RAMAKRISHNA
Thermochemistry for Steelmaking
Addison-Wesley Publishing Comp., Inc.,
Pergamon Press (1963), S. 715

R E C H E N A N H A N G =====

1.) Berechnungen zur Mengen- und Stoffbilanz

Bei der Bruttoumsetzung



entstehen aus 1 Mol SiO_2 jeweils 1 Mol Si und 2 Mol CO-Gas. 44780 Ncm³ entsprechen 2 MolCO oder 1MolSi; demnach gilt für die umgesetzte Siliziummenge:

$$\text{Si}_{\text{umges.}} [\text{Mol}] = \frac{V_{\text{gemess.}} [\text{Ncm}^3]}{44780} \quad (1.2)$$

Durch den Reduktionsvorgang ist im Metallbad folgender Siliziumanstieg erfolgt:

$$\Delta[\text{Si}]_{\text{Bad}} [\%] = \frac{\text{Si}_{\text{umges.}} [\text{Mol}] \cdot M_{\text{Si}} [\text{g}]}{R [\text{g}]} \cdot 100 \quad (1.3)$$

(M = Molekulargewicht, R = Regulusgewicht)

Durch Einsetzen von (1.2) in (1.3) ergibt sich der Siliziumanstieg zu:

$$\Delta[\text{Si}] = \frac{28,086 \cdot V \cdot 100}{44780 \cdot R} \quad [\%] \quad (1.4)$$

Da das eingesetzte Elektrolyteisen bereits Silizium enthält, muß dies bei der Berechnung berücksichtigt werden. Bezeichnet man

$[Si]_O$ = Siliziumgehalt des Einsatzmaterials

$[Si]$ = Gesamt-Siliziumgehalt des Regulus,

so gilt:

$$[Si] = \Delta[Si] + [Si]_O \cdot \frac{E}{R} \quad [\%] \quad (1.5)$$

(E = Einsatzgewicht)

Unter Verwendung von (1.3) und (1.5) erhält man :

$$[Si] = \frac{28,086 \cdot V + [Si]_O \cdot E \cdot 447,80}{447,80 \cdot R} \quad [\%] \quad (1.6)$$

Das Regulusgewicht bestimmt sich wie folgt:

$$\begin{aligned} R[g] &= E[g] + \Delta Si[g] + C[g] \\ &= E + (\Delta[Si] + [C]) \cdot \frac{R}{100} \\ &= E + \frac{28,086 \cdot V}{44780} + [C] \cdot \frac{R}{100} \\ R(1 - \frac{[C]}{100}) &= E + \frac{28,086 \cdot V}{44780} \\ R &= \frac{44780 \cdot E + 28,086 \cdot V}{447,80 (100 - [C])} \quad [g] \quad (1.7) \end{aligned}$$

Mit Hilfe von (1.7) läßt sich (1.6) nunmehr umformen und man erhält schließlich:

$$[\text{Si}] = \frac{(28,086 \cdot V + [\text{Si}]_0 \cdot E \cdot 447,80) (100 - [C])}{44780 \cdot E + 28,086 \cdot V} [\%] \quad (1.8)$$

Für den Gewichtsverlust des SiO_2 -Ringes gilt:

$$\Delta W_{\text{SiO}_2} = \frac{60,085 \cdot V}{44780} [\text{g}] \quad (1.9)$$

Will man aus der gemessenen Gewichtsabnahme der Probe die Gasmenge berechnen, die dabei entstanden sein muß, so gilt entsprechend (1.9)

$$V_{\text{ber.}} = \frac{\Delta W_{\text{gemess.}} \cdot 44780}{60,085} [\text{Ncm}^3] \quad (1.10)$$

Setzt man (1.10) in (1.8) ein, so läßt sich der Siliziumgehalt des Bades berechnen, der durch den gemessenen Gewichtsverlust der Ringprobe entstanden ist.

Eine repräsentative Bilanz sieht dann wie folgt aus (hier für einen Doppelring-Versuch):

				^{+) Abwei-}
$V_{\text{gemess.}}$	$[\text{Ncm}^3]$	35,07		chung
$\Delta W_{\text{ber.}}$	$[\text{g}]$	0,047	} + 2 %	
$\Delta W_{\text{gemess.}}$	$[\text{g}]$	0,048		
$V_{\text{ber.}}$	$[\text{Ncm}^3]$	35,77		
$[\text{Si}]_{\text{ber.}}$	$[\text{Gew } \%]$	0,125	} - 3 %	
$[\text{Si}]_{\text{gemess.}}$	$[\text{Gew } \%]$	0,121		

+) Die Abweichung ist jeweils auf den berechneten Wert bezogen.

Demnach hat die SiO_2 -Probe mehr an Gewicht verloren, als aus der registrierten Gasmenge zu erwarten war, und die Analyse des Probenregulus ergab einen geringeren Siliziumgehalt, als aus der tatsächlich gemessenen Gewichtsabnahme der SiO_2 -Probe erwartet werden konnte. Die Gründe hierfür sind in Kap. 5.1 beschrieben.

2.) Die zum Eichn der Apparatur erforderlichen Beziehungen

$$V_N = V_K \cdot \frac{P_A}{760} \cdot \frac{273}{T_A} \quad (2.1)$$

V_N entspricht dem normierten Eichkammervolumen; es beträgt bei 760 Torr und 0° C 10 Nmm³.

Der Kammerinhalt wird gegen den Druck im Inneren des Ofenraumes in diesen gefördert. Das in den Ofenraum gelangte Volumen ist dann

$$v^* = V_N \cdot \frac{(P_A - P_I)}{P_A} \quad (2.2)$$

Im Falle von Vakuum im Ofen ist $v^* = V_N$.

Mit

$$V = v^* \cdot Z \quad (2.3)$$

ergibt sich schließlich:

$$\frac{dV}{dt} = V_K \cdot Z \cdot \frac{P_A - P_I}{760} \cdot \frac{273}{T_A} \cdot \frac{dP}{dt} \quad [\text{Ncm}^3/\text{h}] \quad (2.4)$$

V_K = Eichkammervolumen

V_N = normiertes Eichkammervolumen

P_A = Außendruck

P_I = Druck im Offeninneren

Z = Zahl der Kammervolumina V_K , die zu einem Druckanstieg ΔP im Ofenraum führt

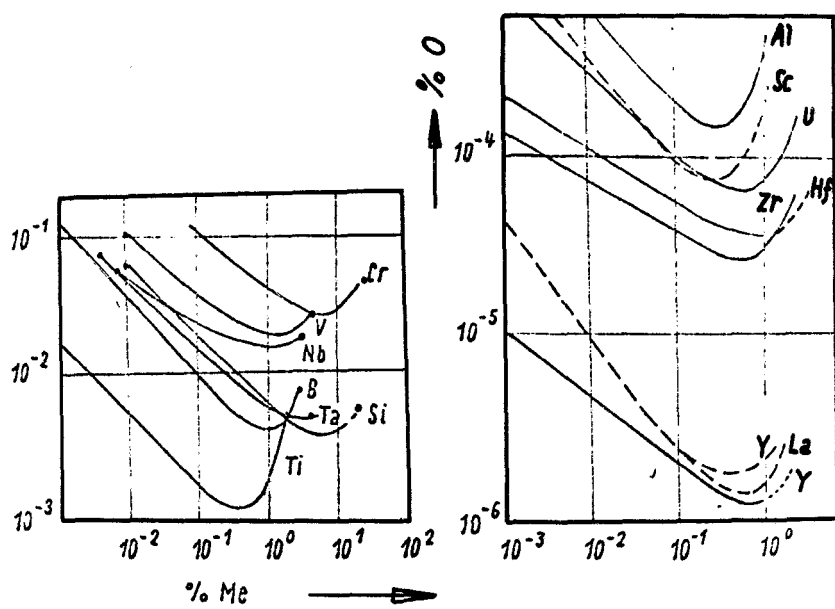


Abb. 1: Sauerstoffgleichgewichte für verschiedene Elemente
(in Eischmelzen bei 1600°C)
aus Z. Buzek, M. Macoszek, J. Szlauer ⁶⁰⁾

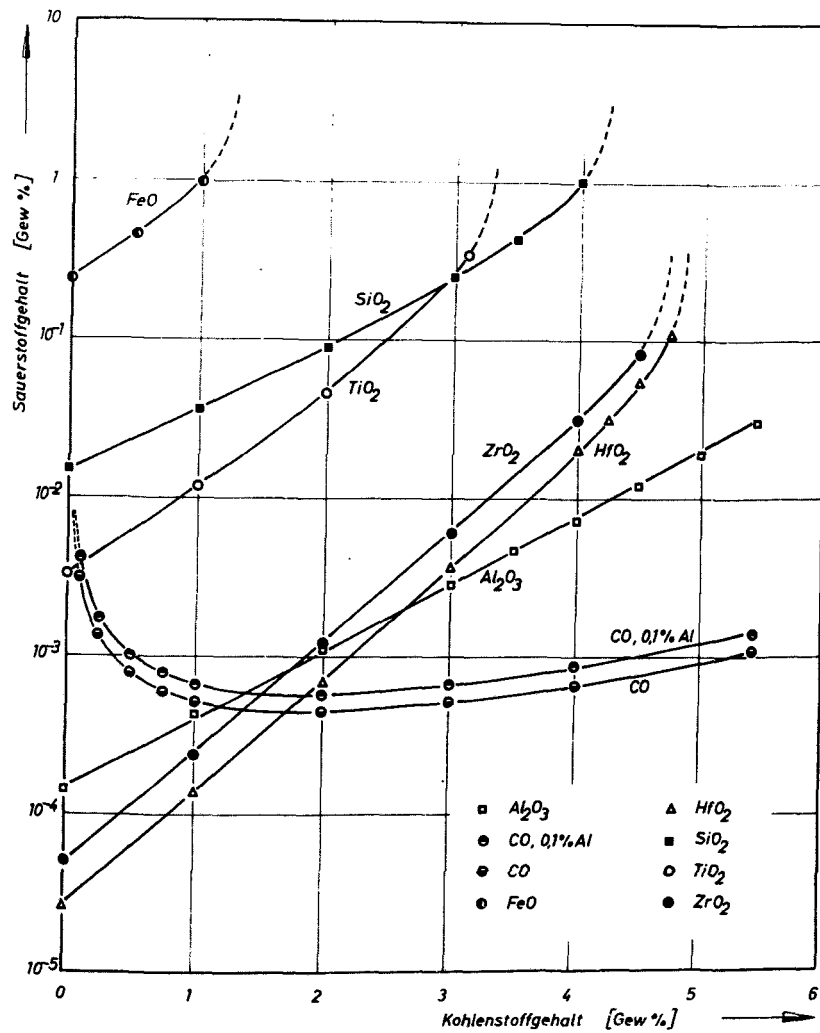


Abb. 2 : Abhängigkeit der Sauerstoffgleichgewichte verschiedener Legierungselemente X vom Kohlenstoffgehalt des Eisenbades
(für 0,1 % X im Bad, 1600°C, 100 Torr)

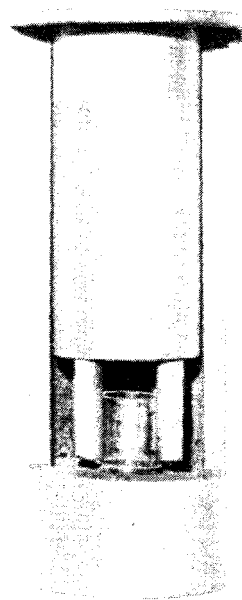


Abb. 3 : Schnitt durch den Versuchstiegel (1 : 1)

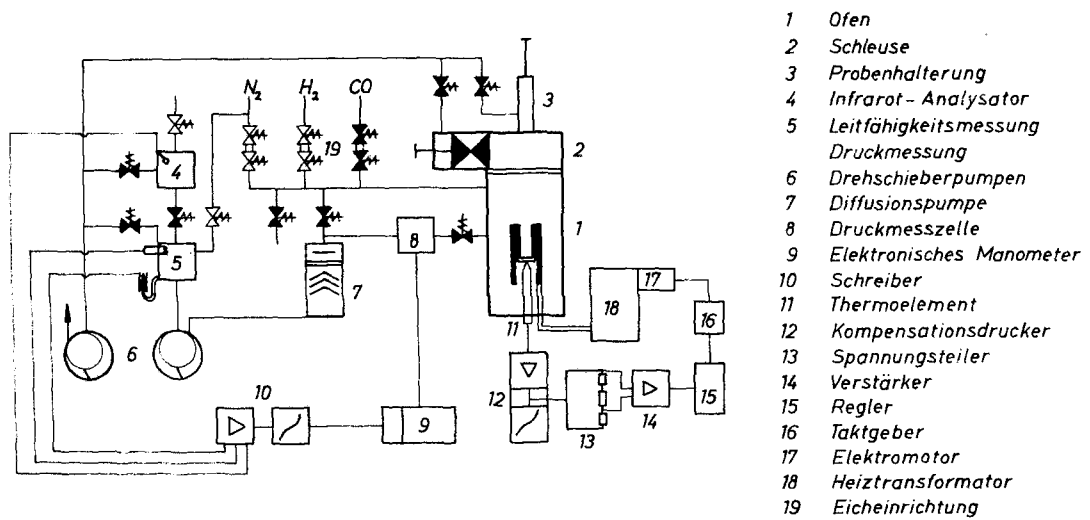


Abb. 4 : Prinzipskizze der Versuchsanordnung

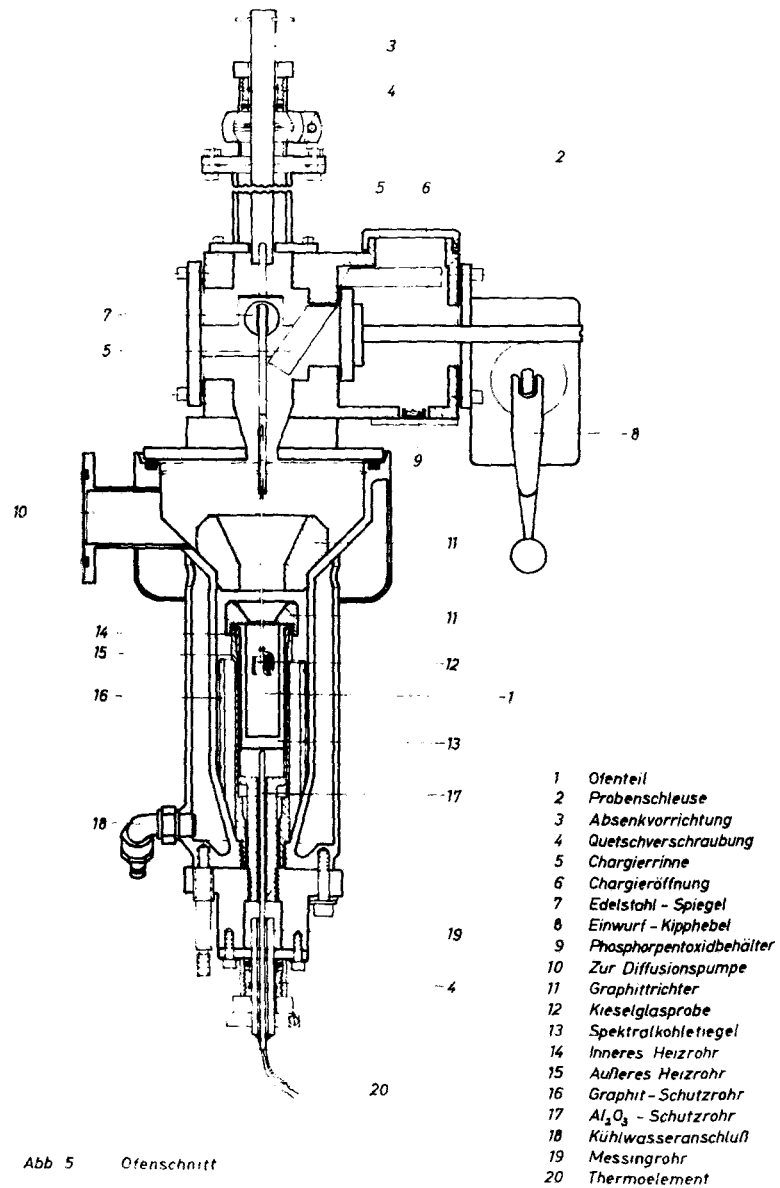
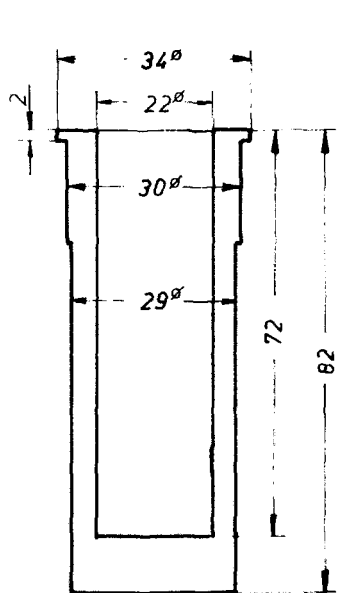
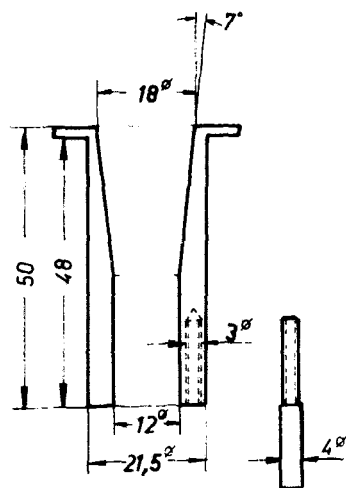


Abb 5 Ofenschnitt



a) Tiegel



b) Tiegeleinsatz mit Zentrierstift

Abb. 6 : Schnittbilder zum Versuchstiegel

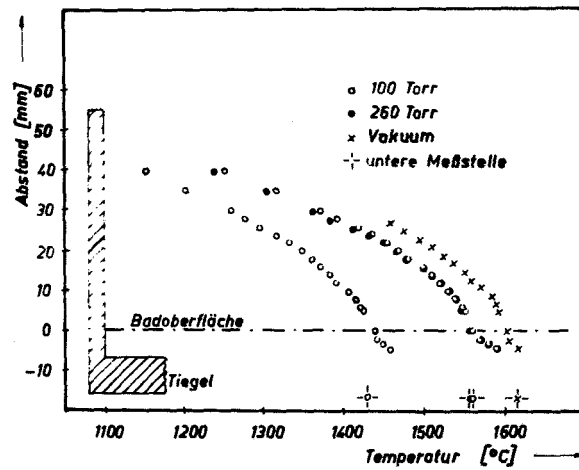


Abb. 7 : Temperaturprofile im Tiegel

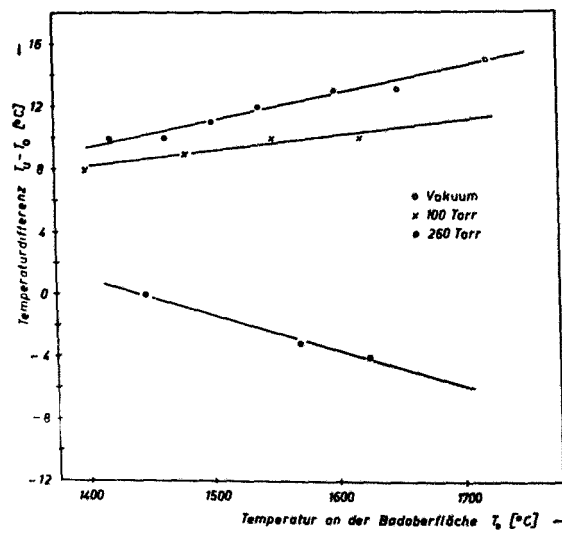


Abb. 8 : Temperaturdifferenz zwischen der Vergleichsmeßstelle und der Badoberfläche

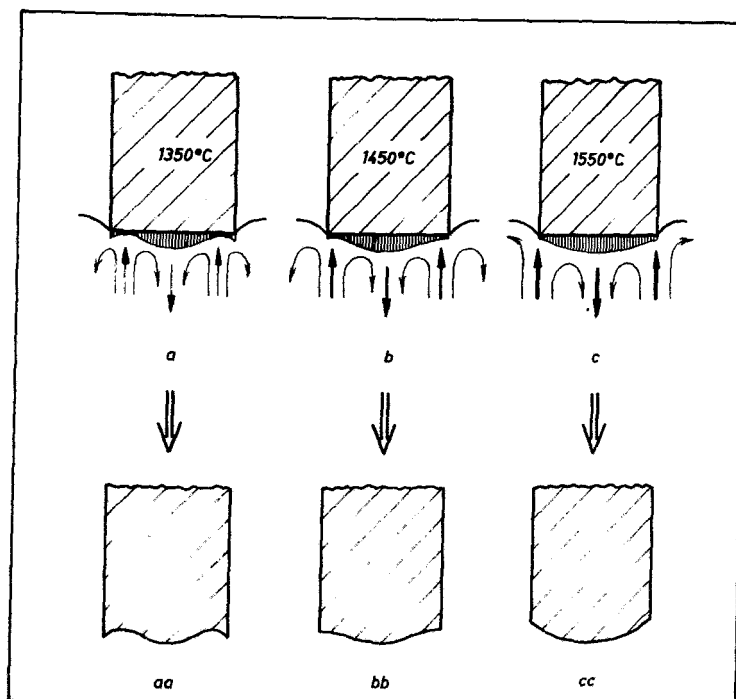


Abb 9 : Strömung unter der Probenfläche, ihre Auswirkung auf die Diffusionsgrenzschicht und die Form der Proben nach dem Versuch, bei unterschiedlichen Temperaturen.

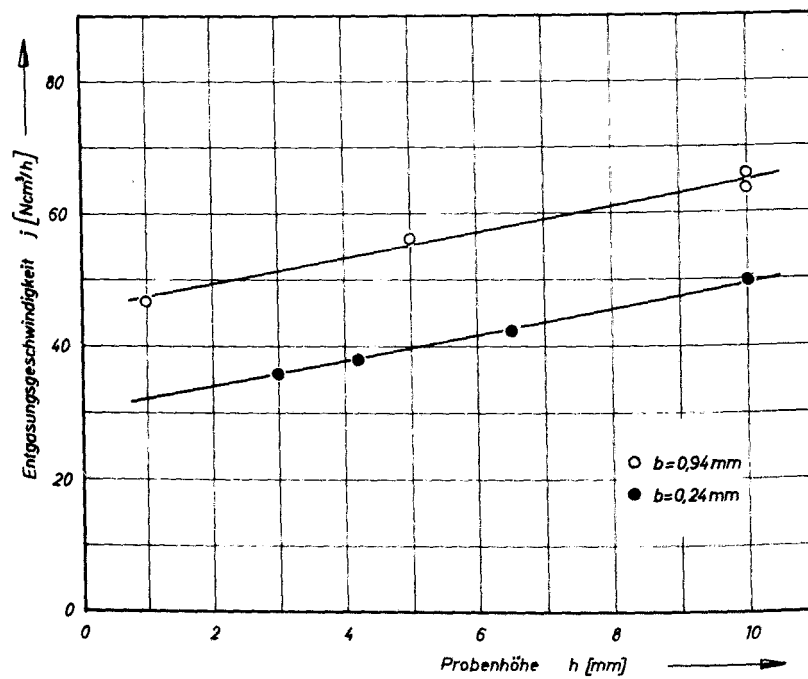


Abb. 10 : Abhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit j von der Probenhöhe h , bei unterschiedlicher Probenbreite b . (1550°C, ohne Legierungszusatz)

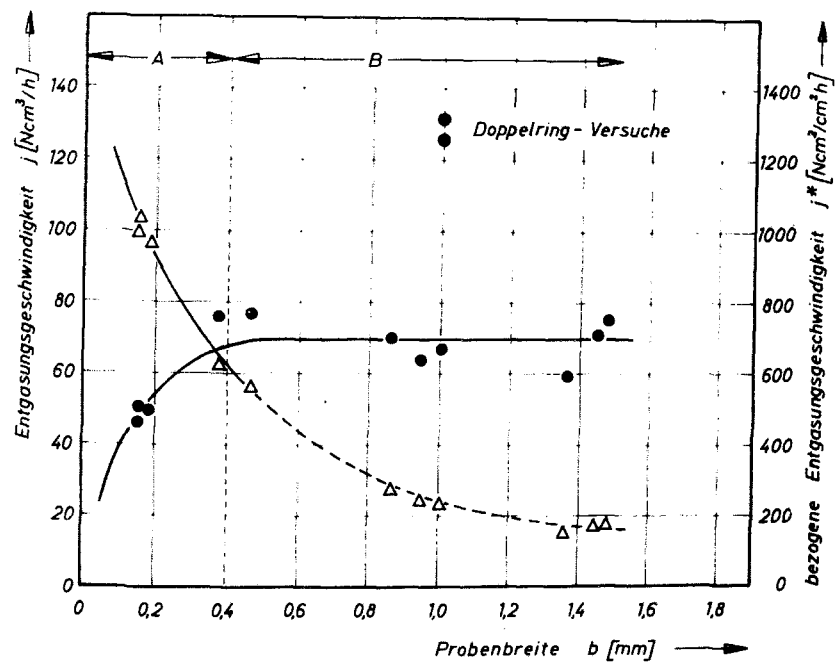


Abb. 11 : Abhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit j (●) und der bezogenen Entgasungsgeschwindigkeit j^* (Δ) von der Probenbreite (1550°C, ohne Legierungszusatz)

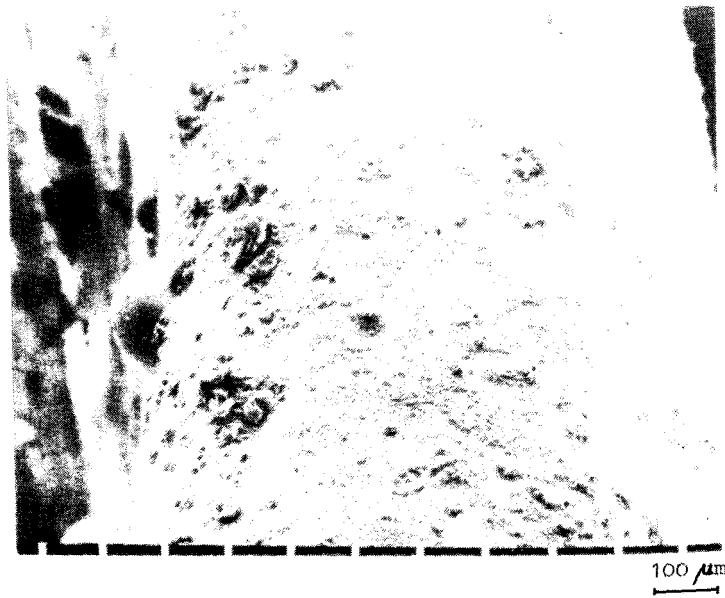


Abb. 12: Ausschnitt einer SiO₂-Ringprobe nach dem Versuch
bei 1600° C

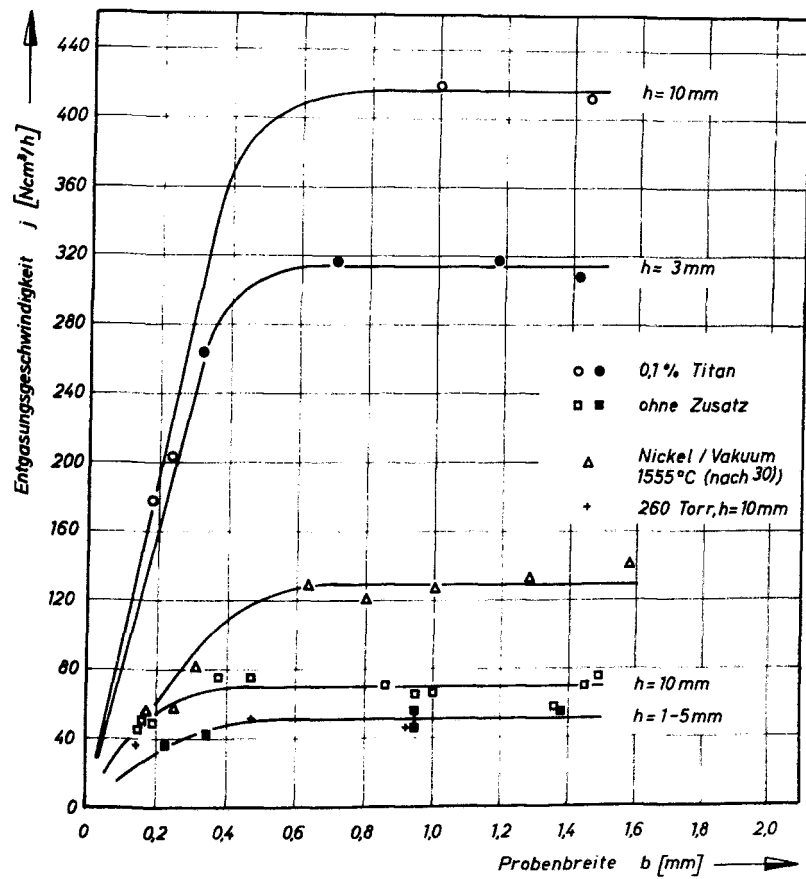


Abb. 13 : Abhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit von der Probenbreite für verschiedene Probenhöhen bei 1550°C, ohne/mit Titanzusatz zum Bad

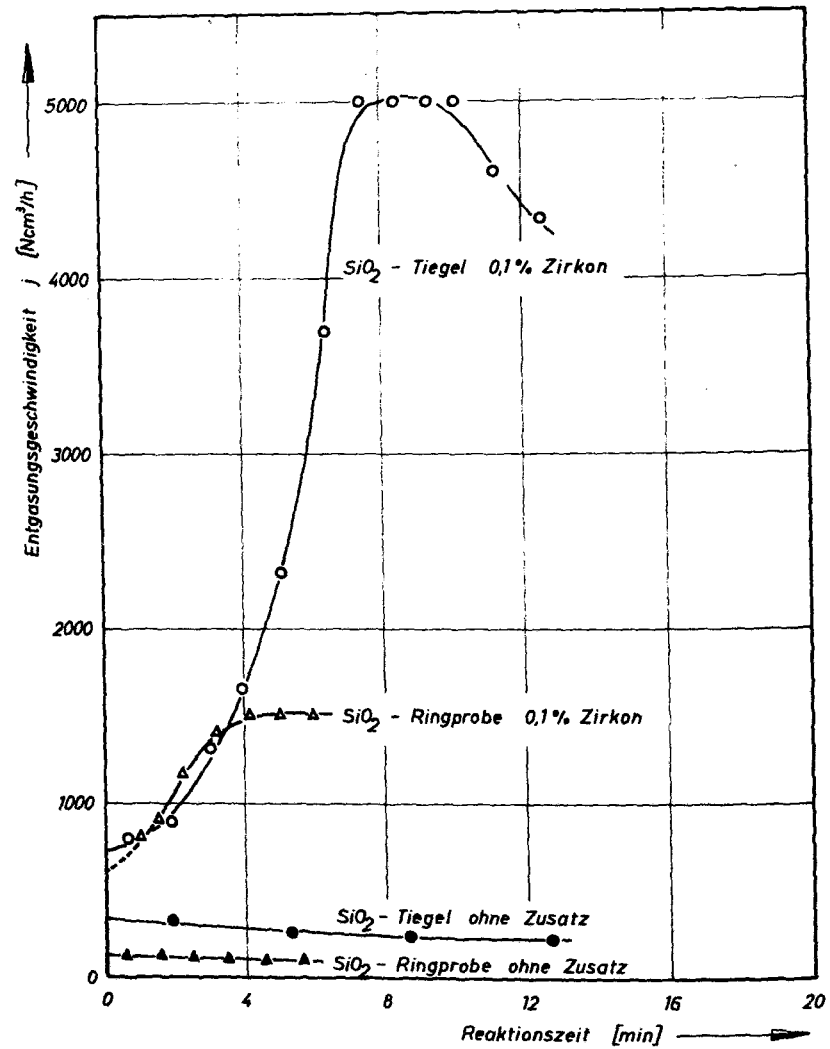


Abb. 14 : Abhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit von der Reaktionszeit bei 1600 °C

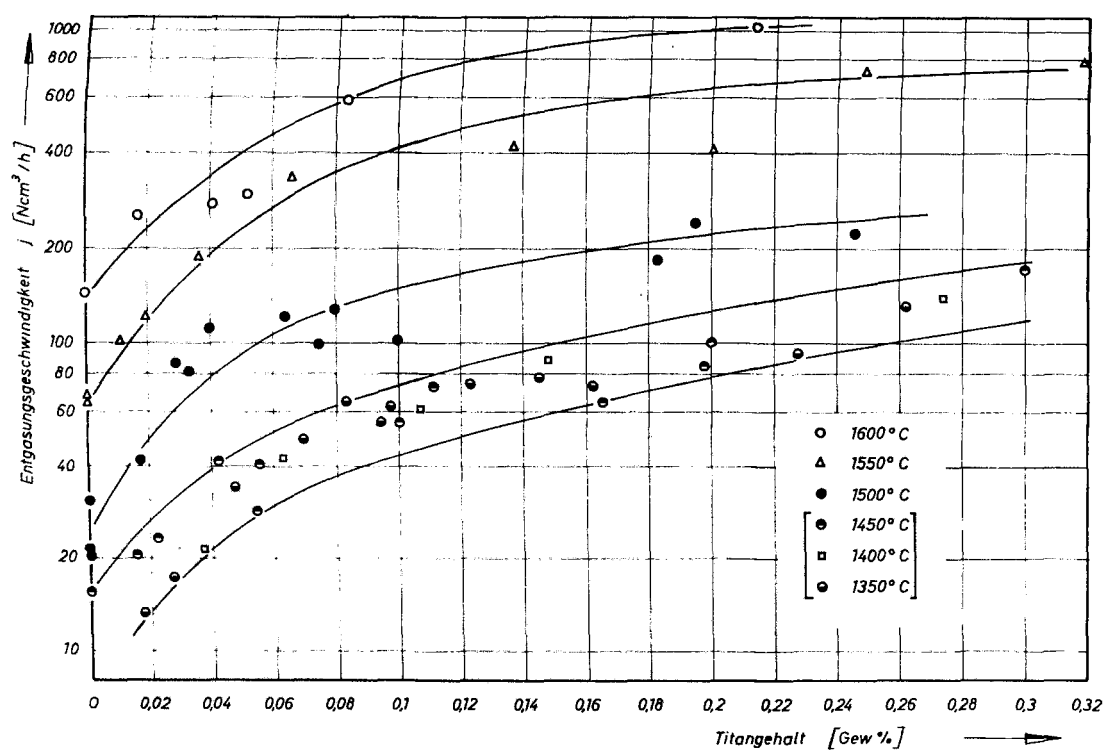


Abb 15 : Abhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit vom Titangehalt der Eisenschmelze bei verschiedenen Temperaturen (1350°C-1450°C einem gemeinsamen Streuband zugeordnet)

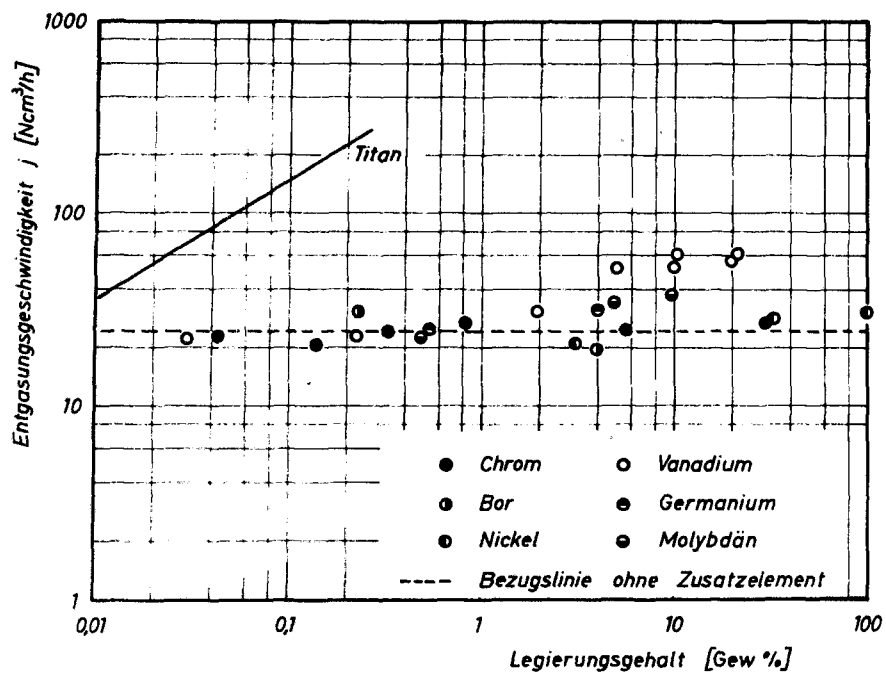


Abb. 16 : Abhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit vom Gehalt an Legierungselementen bei 1500°C

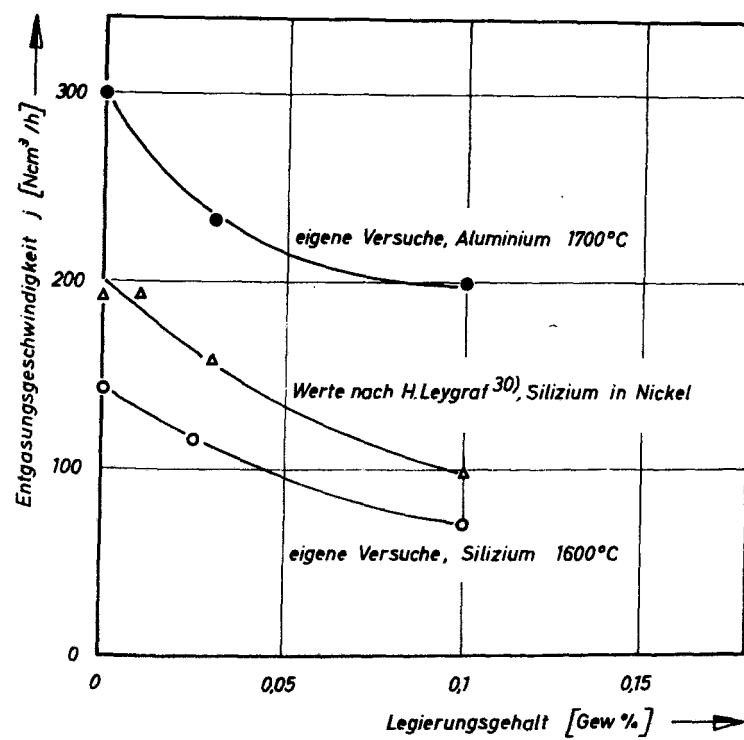


Abb. 17 : Abhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit vom Aluminium-Zusatz bei 1700°C, im Vergleich mit Silizium bei 1600°C

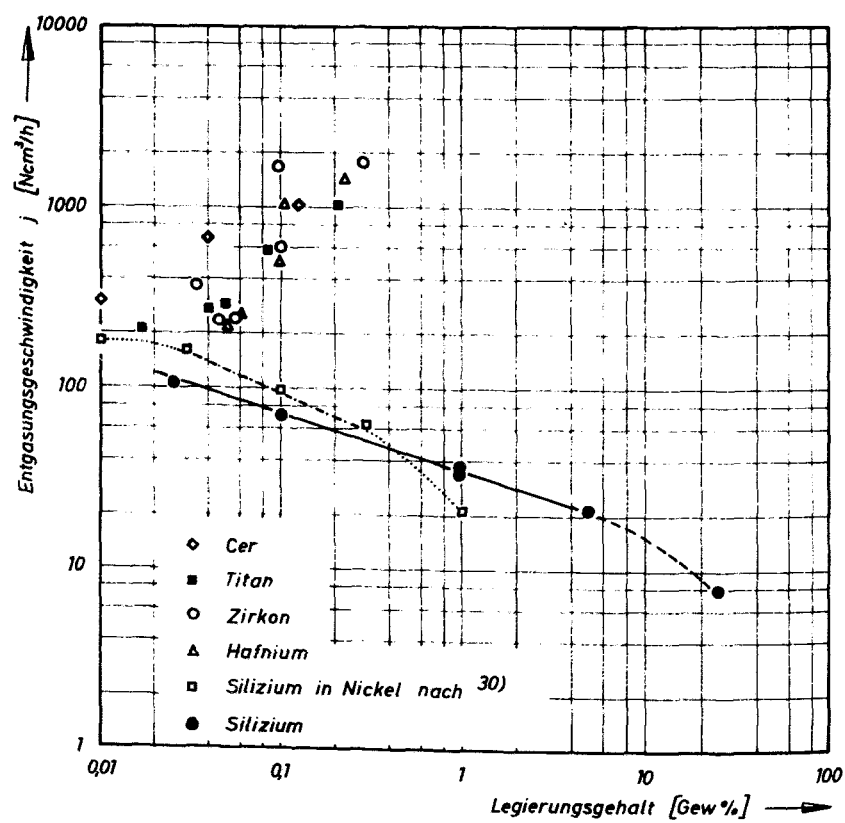


Abb. 18 : Abhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit vom Gehalt an Legierungselementen im Bad (Cer 1700 °C, alle anderen 1600 °C)

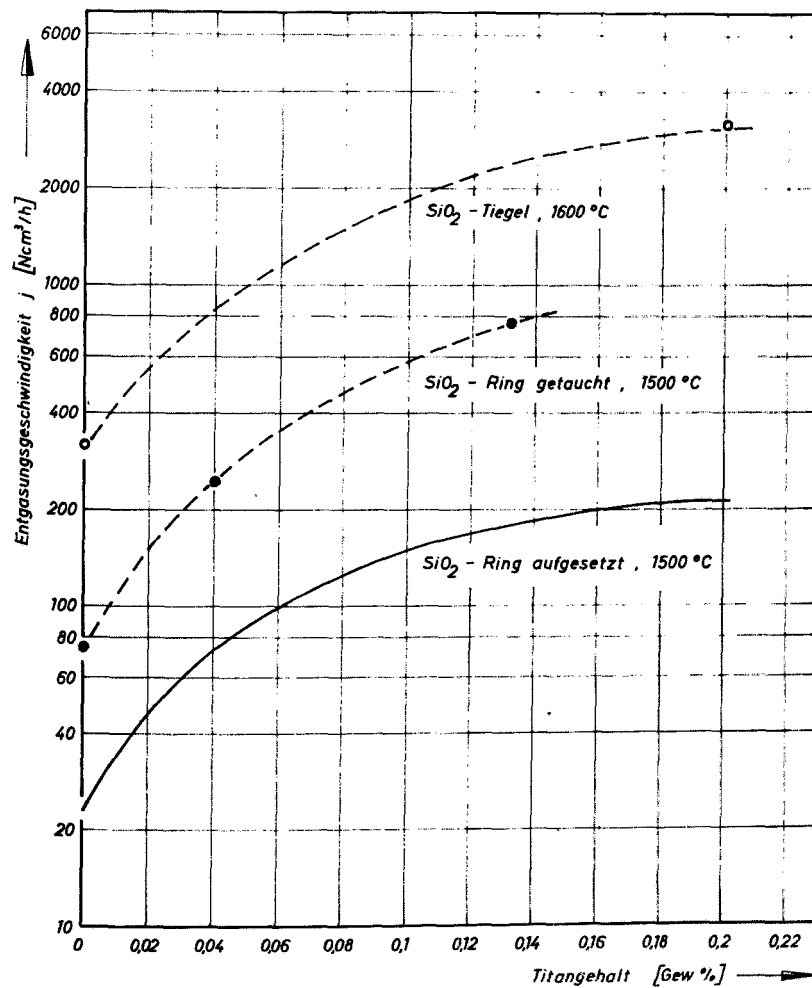


Abb. 19 : Abhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit vom Titangehalt des Metallbades für verschiedene Versuchsanordnungen

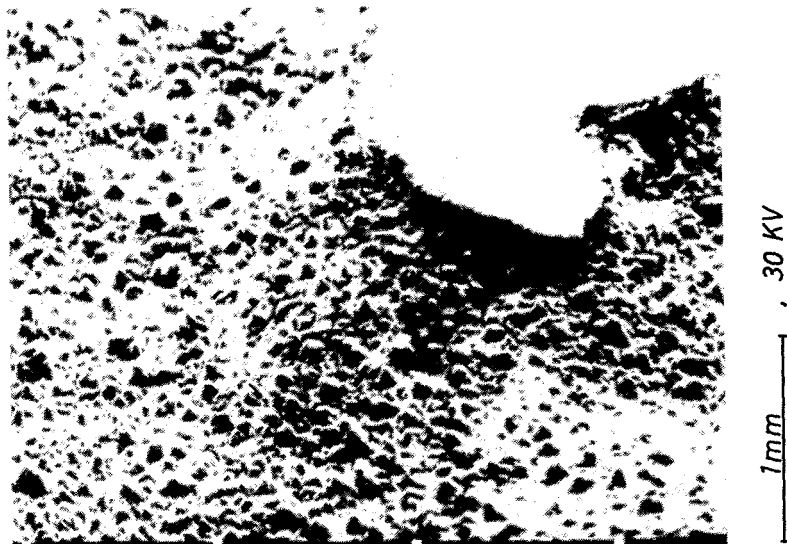
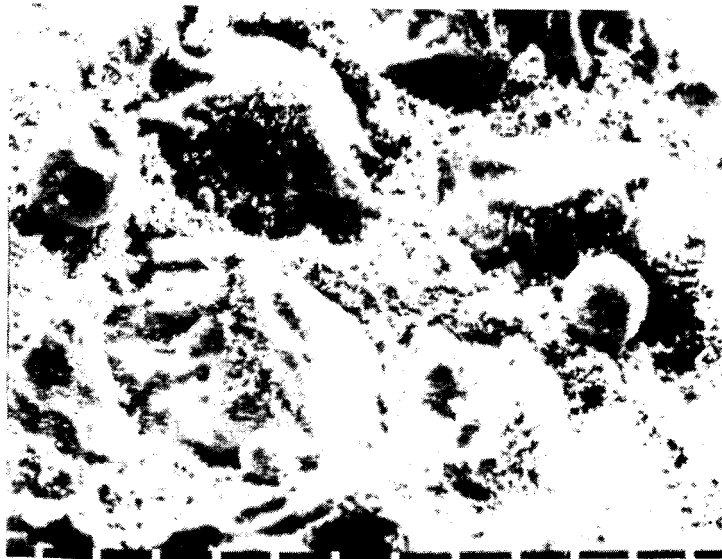


Abb. 20/1: SiO_2 -Tiegel nach dem Versuch mit Zirkon als Legierungselement bei 1600°C (0,1% Zr)

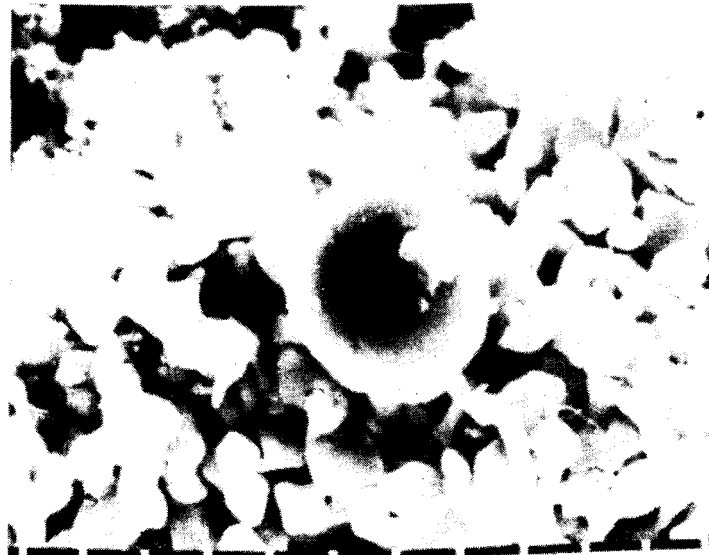


Abb. 20/2: Detailvergrößerung von Abb. 20/1; Randzone des reduzierten Oberflächenbereiches



30 μm

Abb. 20/3: Detailvergrößerung aus Abb. 20/1 mit
SiO₂-Hügeln und körnigem ZrO₂



3 μm

Abb. 20/4: Detailvergrößerung aus Abb. 20/1 mit einem
Eisentröpfchen und körnigem ZrO₂

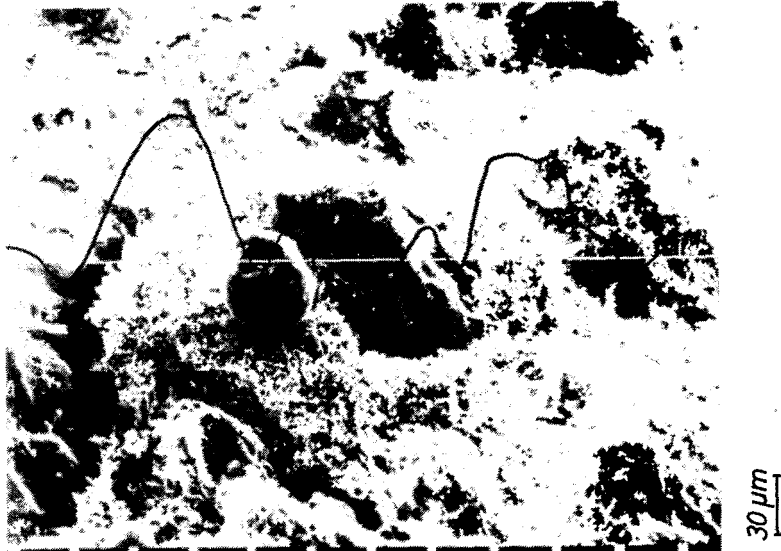


Abb. 21: Linescan-Aufnahme (nachgezeichnet) des Tiegels
entsprechend Abb. 20/1 (für 0,1 Gew% Zr)



Abb. 22: Fe_2O_3 - TiO_2 - Tablette, gepreßt und bei
1000° C gesintert

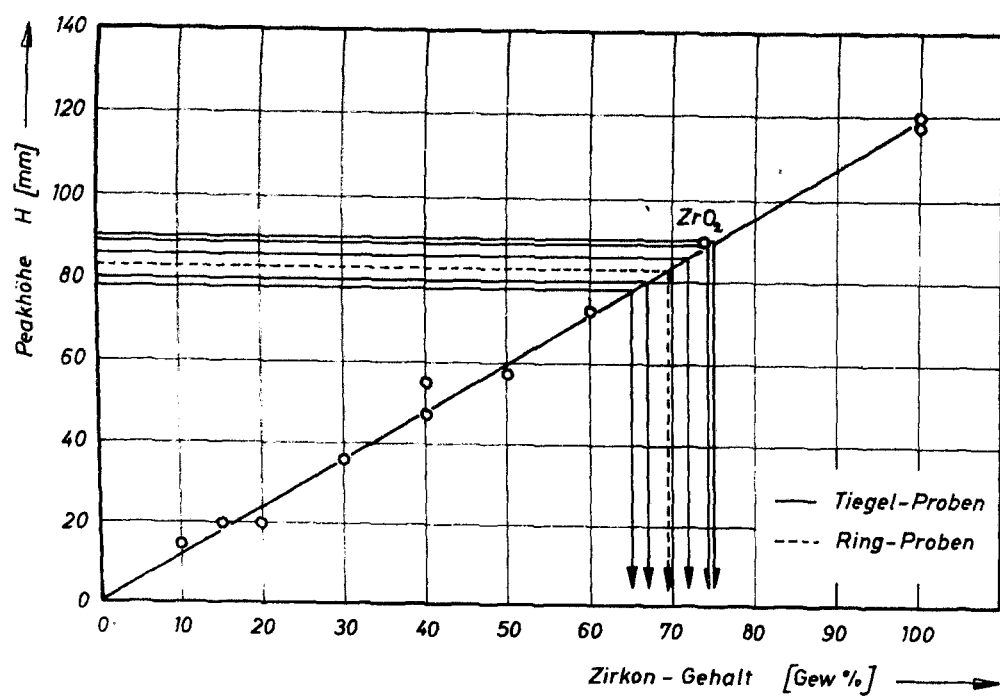


Abb. 23 : Abhängigkeit der Peakhöhe der energiedispersiven Röntgenspektren vom Zirkongehalt des Probenmaterials

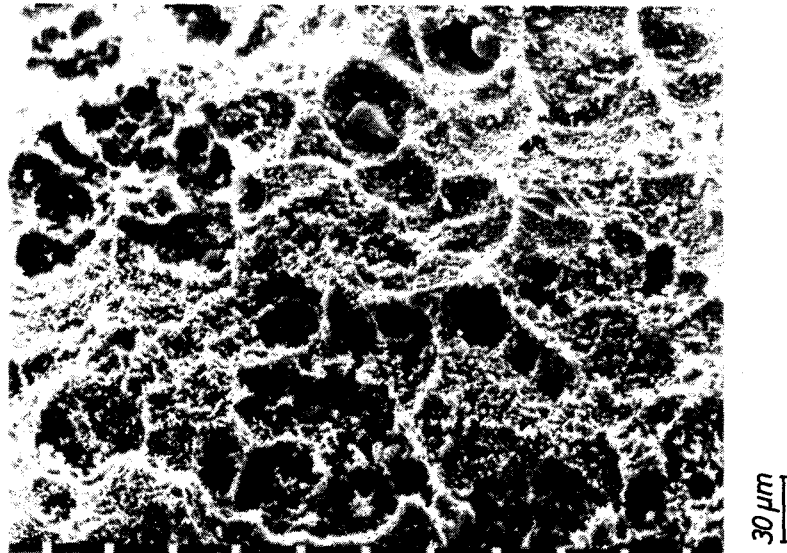


Abb. 24/1: Reaktionsfläche einer SiO_2 -Fingprobe nach dem Versuch mit Zirkon bei 1600°C (0.1 Gew% Zr).



Abb. 24/2: Detailvergrößerung nach Abb. 24/1 mit körnigem ZrO_2

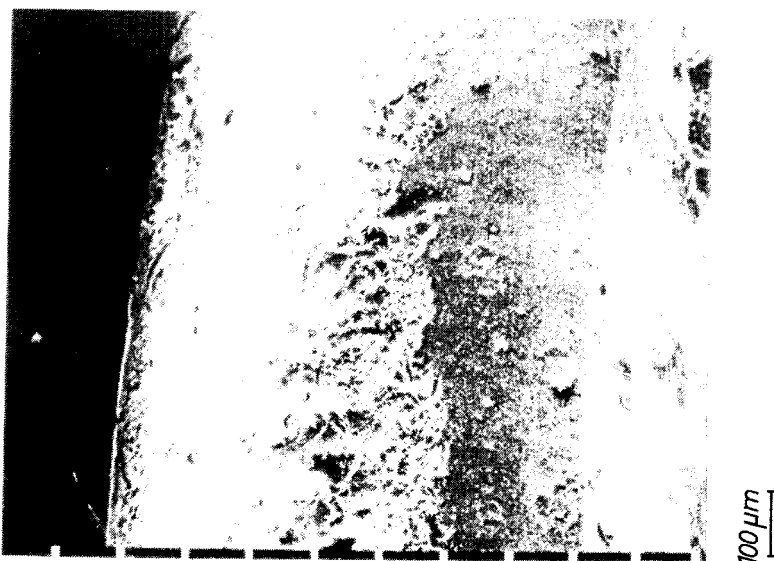


Abb. 25/1: Reaktionsfläche einer SiO_2 -Ringprobe nach dem Versuch mit Titan bei 1600°C (0,1 Gew% Ti)

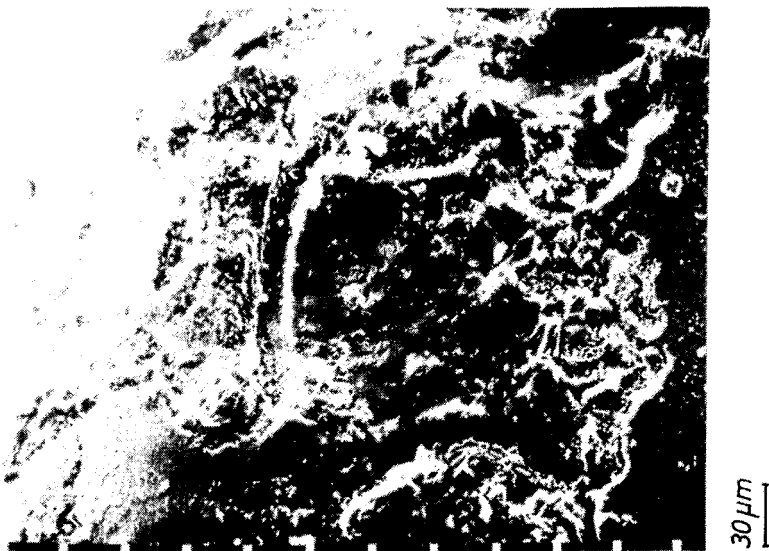


Abb. 25/2: Detailvergrößerung nach Abb. 25/1 mit Anhaftungen der Oberfläche

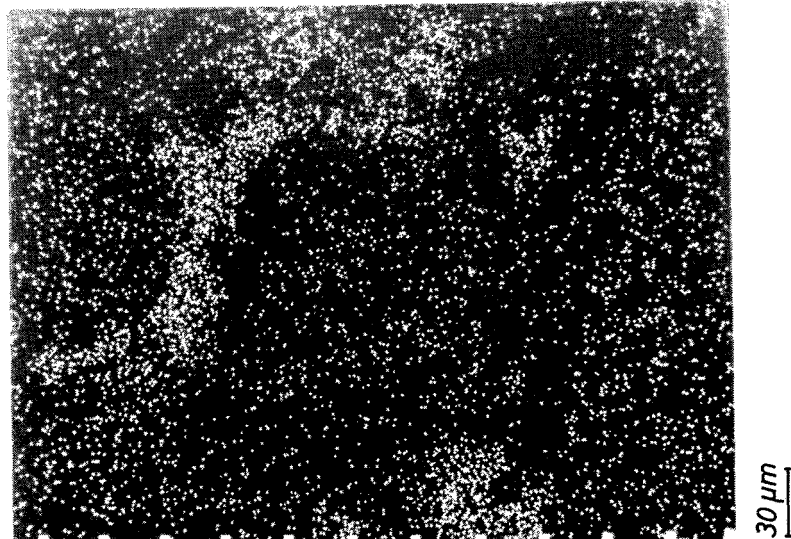


Abb. 26/1: Röntgenverteilung des Elementes Titan auf dem Ausschnitt der Abb. 25/2

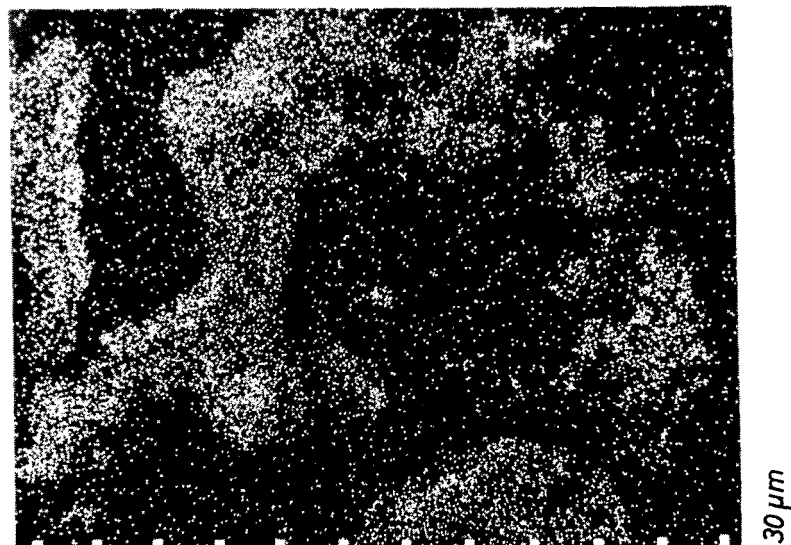


Abb. 26/2: Röntgenverteilung des Elementes Eisen auf dem Ausschnitt der Abb. 25/2



Abb. 26/3: Röntgenverteilung des Elementes Silizium auf dem Ausschnitt der Abb. 25/2

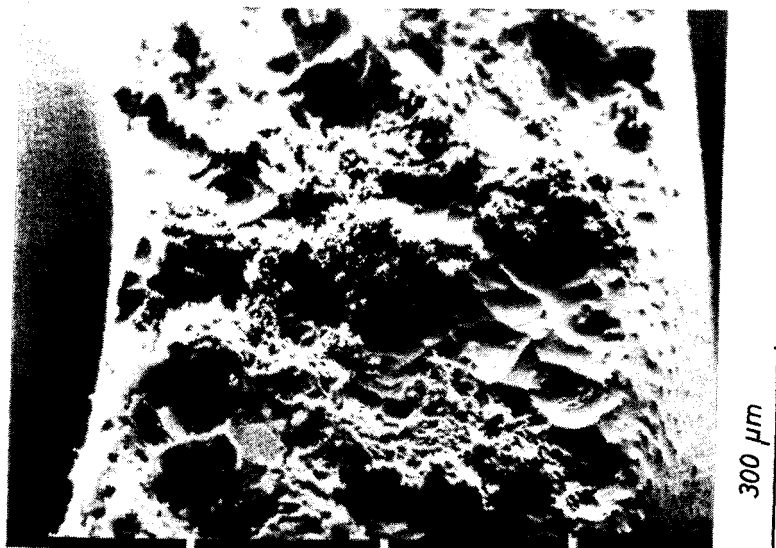


Abb. 27: Reaktionsfläche einer SiO_2 -Ringprobe nach dem Versuch mit Aluminium bei 1700°C

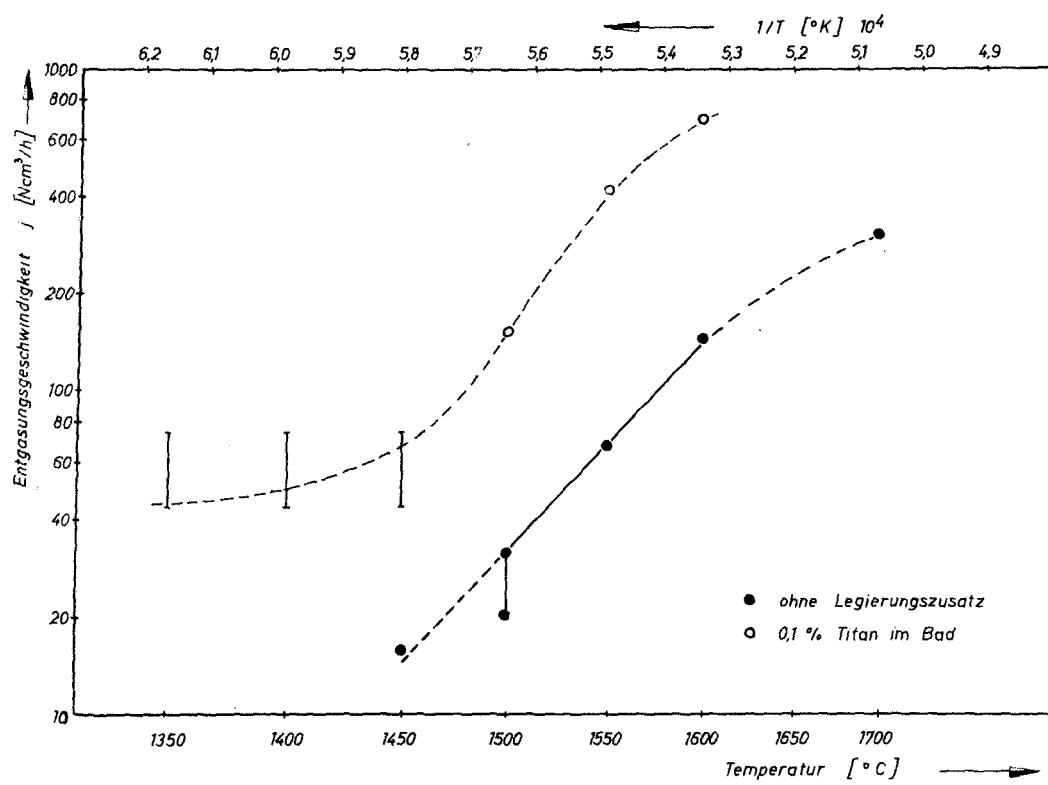


Abb. 28 . Abhängigkeit der Entgasungsgeschwindigkeit von der Temperatur



Abb. 29/1: Reaktionsfläche einer SiO₂-Ringprobe nach dem Versuch bei 1550° C

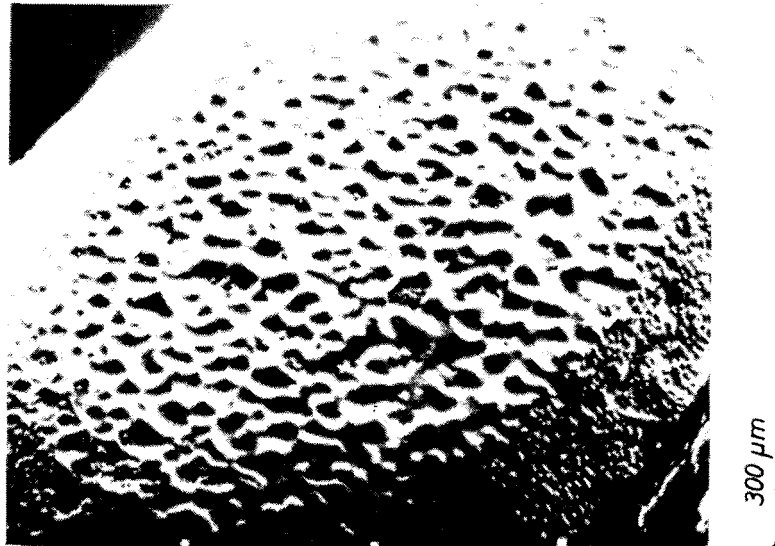


Abb. 29/2: Reaktionsfläche einer SiO₂-Ringprobe nach dem Versuch bei 1450° C

Tabelle 1: Temperaturfunktionen der Gleichgewichtskonstanten und Wirkungsparameter von Oxidgleichgewichten

Gleichgewicht	$\lg K_{XnOm}$	e_C^X	e_X^C	e_X^X	e_O^X	e_X^C +++)
$2[Al] + 3[O] = Al_2O_3$	$64000/T - 20,57^{55)}$	$0,045^+)$	$0,086^+)$	$0,032^{58)}$	$-1,17^{55)}$	$-1,97$
$[Zr] + 2[O] = ZrO_2$	$44173/T - 13,9^{59) 60)}$	$-0,046^+)$	$-0,460^+)$	$0,018^{60)}$	$-0,44^{60) 61)}$	$-2,52$
$[Ti] + 2[O] = TiO_2$	$30700/T - 10,34^{62)}$	$-0,039^+)$	$-0,189^+)$	$0,042^{63)}$	$-0,45^{62) 64)}$	$-1,36$
$[Hf] + 2[O] = HfO_2$	$41930/T - 12,18^{65)}$	$(-0,016)$	$(-0,5)^{++})$	$0,021^{60)}$	$-0,28^{60)}$	$-4,12$
$[Si] + 2[O] = SiO_2$	$30410/T - 11,59^{59)}$	$0,078^+)$	$0,170^+)$	$0,112^{53)}$	$-0,14^{53)}$	$-0,25$
$2[V] + 3[O] = V_2O_3$	$42610/T - 16,86^{66)}$	$-0,022^+)$	$-0,153^{66)}$	$0,016^{60)}$	$-0,148^{66)}$	$-0,48$
$[C] + [O] = \{CO\}$	$935/T + 3,03^{67)}$	-	-	$0,220^{67)}$	$-0,46^{67)}$	$-0,34^{67)}$
$[Fe] + [O] = FeO$	$6470/T - 2,79^{63) 68)}$	-	-	-	-	-
außerdem fand Verwendung $e_O^O = -0,20^{53)}$						

+) Unter Verwendung verschiedener Literaturstellen berechnet. Beispiel e_{Al}^C in Kap. 3.1

++) In Ermangelung von Literaturwerten, der Wirkung von Zirkon entsprechend, geschätzt.

+++ Die Werte e_X^O wurden nach ⁵³⁾ aus e_X^X berechnet.

Tabelle 2: Versuchsergebnisse 1350° C

Versuch Nr.	Probenabmessungen				Legierungs- zusatz [Gew %]	j [Ncm ³ /h]	Bemerkung
	b [mm]	D [mm]	F [mm ²]	h [mm]			
63	1,03	10,47	30,5	10,0	0,017	13,4	Titan
45	1,02	10,37	29,9	"	0,027	17,6	
60	1,02	10,44	30,2	"	0,047	34,3	
49	1,04	10,17	29,8	"	0,069	49,4	
61	1,02	10,28	29,7	"	0,083	65,6	
58	1,02	10,30	29,7	"	0,094	55,9	
48	1,01	10,35	29,6	"	0,097	63,0	
46	1,02	10,30	29,7	"	0,123	74,0	
59	1,02	10,45	30,2	"	0,145	78,8	
50	1,03	10,41	30,3	"	0,162	73,7	
62	1,07	10,23	30,8	"	0,228	93,0	
47	1,03	10,50	30,6	"	0,262	131,4	

Tabelle 3: Versuchsergebnisse 1400° C

Versuch Nr.	Probenabmessungen				Legierungs- zusatz [Gew. %]	j [Ncm ³ /h]	Bemerkung
	b [mm]	D [mm]	F [mm ²]	h [mm]			
125	0,91	10,41	27,1	10,0	0	(3,0)	
93	0,98	10,13	28,2	"	0,037	21,2	Titan
98	0,99	10,18	28,6	"	0,063	42,7	
92	0,99	10,10	28,3	"	0,107	61,4	
97	0,99	10,16	28,5	"	0,148	88,8	
95	1,00	10,50	29,8	"	0,274	140,2	

Tabelle 4: Versuchsergebnisse 1450° C

Versuch Nr.	Probenabmessungen				Legierungs- zusatz [Gew %]	j [Ncm ³ /h]	Bemerkung
	b [mm]	D [mm]	F [mm ²]	h [mm]			
28	0,94	9,85	26,3	10,0	0	15,8	
26	0,96	9,85	28,8	"	0,015	20,7	Titan
24	0,94	9,76	26,0	"	0,022	23,3	
57	1,03	10,45	30,5	"	0,042	41,6	
23	0,93	9,76	25,8	"	0,054	28,9	
52	1,02	10,45	30,2	"	0,055	40,2	
91	0,99	10,10	28,3	"	0,100	55,2	
51	1,02	10,42	30,1	"	0,111	73,7	
31	1,02	10,30	29,7	"	0,165	64,4	
30	1,01	10,46	30,0	"	0,198	84,7	
56	1,06	10,20	30,4	"	0,200	100,0	
33	1,06	10,20	30,4	"	0,300	172,1	

Tabelle 5: Versuchsergebnisse 1500° C

Versuch Nr.	Probenabmessung				Legierungs zusatz [Gew %]	j [Ncm ³ /h]	Bemerkung
	b [mm]	D [mm]	F [mm ²]	h [mm]			
79	0,97	10,02	27,6	10,0	0	31,0	
129	0,88	10,27	25,9	"	0	21,0	
134	0,89	10,27	26,2	"	0	20,2	
70	1,01	10,30	29,5	"	0,017	41,8	Titan
75	0,98	10,06	27,9	"	0,029	86,0	
80	0,97	10,02	27,6	"	0,033	81,6	
73	1,02	10,28	29,7	"	0,039	110,4	
82	0,97	10,00	27,5	"	0,064	119,0	
84	0,97	10,07	27,7	"	0,074	97,4	
78	0,96	10,02	27,3	"	0,080	128,0	
105	0,97	10,00	27,5	"	0,100	103,5	
81	0,97	10,02	27,6	"	0,102	103,0	
179	0,88	10,27	25,9	"	0,183	184,0	
90	0,99	10,09	28,3	"	0,195	243,3	
83	0,97	10,00	27,5	"	0,246	223,0	

Tabelle 5: Versuchsergebnisse 1500° C

Versuch Nr.	Probenabmessungen				Legierungs- zusatz [Gew %]	j [Ncm ³ /h]	Bemerkung
	b [mm]	D [mm]	F [mm ²]	h [mm]			
158	1,00	10,00	314 ⁺⁾	10,0	0	74,0	Titan
163	"	"	"	"	0,040	248,0	⁺⁾ Zylinderfl.
161	"	"	"	"	0,132	765,0	(Tauchvers.)
164	"	"	"	"	0,430	1240,0	
137	0,885	10,27	26,1	"	0,043	23,3	Chrom
136	0,905	10,37	26,9	"	0,139	20,4	
85	0,970	10,07	27,7	"	0,330	24,1	
86	0,980	10,08	28,0	"	0,838	27,5	
110	0,970	10,05	27,7	"	5,70	24,9	
138	0,902	10,38	27,8	"	30,0	27,6	
141	0,895	10,30	26,4	"	3,14	20,2	Nickel
142	0,895	10,38	26,6	"	33,50	29,1	
143	0,887	10,26	25,9	"	100	31,3	

Tabelle 5: Versuchsergebnisse 1500° C

Versuch Nr.	Probenabmessungen				Legierungs- zusatz [Gew %]	j [Ncm ³ /h]	Bemerkung
	b [mm]	D [mm]	F [mm ²]	h [mm]			
127	0,900	10,45	27,0	10,0	0,030	22,8	Vanadium
131	0,875	10,27	25,8	"	0,225	22,7	
130	0,900	10,45	27,0	"	1,940	31,3	
132	0,885	10,29	26,1	"	5,0	53,6	
133	0,907	10,37	27,0	"	10,0	53,7	
115	0,990	10,05	28,2	"	10,4	60,5	
135	0,890	10,27	26,2	"	20,0	57,2	
114	0,970	9,98	27,4	"	20,4	60,5	
99	0,995	10,40	29,4	"	0,48	23,6	Molybdän
199	1,100	10,00	30,7	"	4,9	36,7	
200	1,100	10,00	30,7	"	9,3	39,4	
206	1,10	10,00	30,7	"	0,229	31,5	Bor
207	1,10	10,00	30,7	"	4,0	19,4	
208	1,10	10,00	30,7	"	0,54	25,8	Germanium
209	1,10	10,00	30,7	"	4,0	31,5	

Tabelle 6: Versuchsergebnisse 1550° C

Versuch Nr.	Probenabmessungen				Legierungs- zusatz [Gew %]	j [Ncm ³ /h]	j * [Ncm ³ /cm ² h]	Bemerkung
	b [mm]	D [mm]	F [mm ²]	h [mm]				
188	0,150	10,00	4,64	10,0	0	46,1	993	
9	0,157	10,06	4,88	10,0	0	50,6	1036	
3	0,185	9,10	5,18	10,0	0	49,9	965	
2	0,375	10,67	12,12	10,0	0	75,9	627	
8	0,465	9,85	13,70	10,0	0	77,8	567	
1	0,860	10,40	25,76	10,0	0	70,7	274	
7	0,948	9,90	26,65	10,0	0	64,4	241	
217	1,00	10,00	28,26	10,0	0	66,8	236	
10	1,36	10,00	36,89	10,0	0	58,6	158	
227	1,45	10,50	41,20	10,0	0	71,6	174	
219	1,48	10,60	42,38	10,0	0	75,6	178	
181	0,25	10,00	7,65	4,2	0	38,2	-	
180	0,22	10,00	7,45	6,5	0	42,2	-	

Tabelle 6: Versuchsergebnisse 1550° C

Versuch Nr.	Probenabmessungen				Legierungs- zusatz [Gew %]	j [Ncm ³ /h]	j* [Ncm ³ /cm ² h]	Bemerkung
	b [mm]	D [mm]	F [mm ²]	h [mm]				
12	0,220	10,00	7,45	3,0	0	36,0	-	
13	0,342	10,00	10,37	3,0	0	43,5	-	
14	0,940	9,80	26,15	5,0	0	56,7	-	
15	0,940	9,80	26,15	1,0	0	46,9	-	
11	1,37	10,00	37,12	1,8	0	54,8	-	
37	1,02	10,31	29,8	10,0	0,011	102,0	-	Titan
40	1,05	10,21	30,2	10,0	0,019	121,5	-	
38	1,02	10,39	30,0	10,0	0,036	186,3	-	
39	1,00	10,44	29,6	10,0	0,066	344,3	-	
36	1,02	10,31	29,8	10,0	0,137	427,2	-	
43	1,02	10,35	29,9	10,0	0,209	410,2	-	
44	1,02	10,38	30,0	10,0	0,249	732,5	-	
42	1,00	10,28	29,1	10,0	0,318	792,5	-	

Tabelle 6: Versuchsergebnisse 1550° C

Versuch Nr.	Probenabmessungen				Legierungs- zusatz [Gew %]	j [Ncm ³ /h]	j * [Ncm ³ /cm ² h]	Bemerkung
	b [mm]	D [mm]	F [mm ²]	h [mm]				
186	0,18	10,00	5,55	10,0	0,100	178,0	3207	Titan
187	0,24	10,10	7,43	10,0	0,100	203,0	2732	
-	1,00	-	-	10,0	0,100	420,0	-	Abb. 15 entnommen
216	1,45	10,00	38,93	10,0	0,100	412,5	1059	
185	0,32	10,12	9,85	3,0	0,100	254,0	-	Titan
182	0,70	9,90	20,22	3,0	0,100	317,0	-	
183	1,18	9,85	32,12	3,0	0,100	317,0	-	
184	1,42	9,90	37,81	3,0	0,100	307,0	-	
6	0,135	10,05	4,20	10,0	0	36,7	-	260 Torr
5	0,465	9,85	13,70	10,0	0	50,5	-	
4	0,926	9,75	25,65	10,0	0	45,4	-	

Tabelle 7: Versuchsergebnisse 1600° C

Versuch Nr.	Probenabmessungen				Legierungs- zusatz [Gew %]	j [Ncm ³ /h]	Bemerkung
	b [mm]	D [mm]	F [mm ²]	h [mm]			
117	0,98	10,03	27,8	10,0	0	143,1	
66	1,06	10,20	30,4	"	0,017	255,7	Titan
67	1,02	10,32	29,8	"	0,041	274,0	
69	1,03	10,47	30,5	"	0,054	292,0	
65	1,03	10,44	30,4	"	0,084	586,0	
68	1,01	10,32	29,5	"	0,214	1042,0	
119	0,975	10,08	27,9	"	0,025	117,9	Silizium
118	0,990	10,09	28,3	"	0,100	71,6	
116	0,985	10,08	28,1	"	0,980	35,8	
120	0,985	9,98	27,8	"	0,995	37,6	
121	0,875	10,18	25,6	"	4,970	22,0	
122	0,880	10,30	26,0	"	25,0	7,9	
241	entsprechend Kap. 4.3.1				0	313,1	SiO ₂ -Tiegel
242					0,2	3131,0	Titan

Tabelle 7: Versuchsergebnisse 1600° C

Versuch Nr.	Probenabmessungen				Legierungs- zusatz [Gew %]	j [Ncm ³ /h]	Bemerkung
	b [mm]	D [mm]	F [mm ²]	h [mm]			
178	0,875	10,24	25,7	10,0	0,034	370	Zirkon
175	0,875	10,24	25,7	"	0,046	234	
174	0,875	10,23	25,7	"	0,057	243	
173	0,875	10,23	25,7	"	0,088	1760	
176	0,875	10,24	25,7	"	0,106	600	
177	0,875	10,24	25,7	"	0,292	1760	
196	1,10	10,0	30,7	"	0,051	230	Hafnium
193	1,10	10,0	30,7	"	0,063	254	
194	1,10	10,0	30,7	"	0,100	500	
189	1,10	10,0	30,7	"	0,114	1010	
195	1,10	10,0	30,7	"	0,228	1425	

Tabelle 8: Versuchsergebnisse 1700° C

Versuch Nr.	Probenabmessungen				Legierungs- zusatz [Gew %]	j [Ncm ³ /h]	Bemerkung
	b [mm]	D [mm]	F [mm ²]	h [mm]			
243	1,00	10,0	28,3	10,0	0	303	
244	1,00	10,0	28,3	10,0	0,03	233	Aluminium
245	1,00	10,0	28,3	10,0	0,10	200	
246	1,00	10,0	28,3	10,0	0,04	668	Cer
247	1,00	10,0	28,3	10,0	0,13	1113	

L E B E N S L A U F
=====

1. Angaben zur Person

Name: Blumendorf
Vorname: Peter
Geburtstag: 23.04.1945
Geburtsort: Beyersdorf, Krs. Bitterfeld

2. Werdegang

1951-1956: Volksschulen in Glebitzsch/DDR,
Wuppertal, Herten/Baden,
Wutöschingen/Baden

1956-1965: mathematisch-naturwissenschaftliches
Gymnasium Waldshut/Hochrhein

1965-1967: Dienst bei der Bundeswehr

1967-1972: Studium der Fachrichtung Metallhütten-
wesen an der Technischen Universität
Clausthal

seit 1972: wissenschaftlicher Mitarbeiter an Insti-
tut für Metallurgie, Abteilung Allge-
meine Metallurgie, der Technischen Uni-
versität Berlin